

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul ACLOQUE

1^{re} THÈSE. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU VERRE ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Novembre 1950 devant la Commission d'examen.

M. E. DARMOIS *Président.*

MM. RIBAUD }
LAFFITTE } *Examineurs.*

Edité par “ VERRES ET RÉFRACTAIRES ”

34, Rue Michel-Ange — PARIS 16^e

1959

SÉRIE A, N° 3384

N° D'ORDRE :

4256

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul ACLOQUE

1^{re} THÈSE. — « CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU VERRE ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Novembre 1950 devant la Commission d'examen.

M. E. DARMOIS *Président.*

MM. RIBAUD
LAFFITTE *Examineurs.*



Edité par "VERRES ET RÉFRACTAIRES"

34, Rue Michel-Ange — PARIS 16^e

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen, M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. CARTAN	T	Mathématiques générales.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LAFFITTE	T	Chimie (P.C.B.).
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	FAVARD		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
Robert LÉVY ...	T	Physiologie comparée.	COULOMB	T	Physique du Globe.
Henri VILLAT ..	T	Mécanique des fluides et applications.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS .	T	Chimie organique.	CHRÉTIEN		Chimie (P.C.B.)
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	P. DRACH		Zoologie.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	KASTLER		Physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
JOB	T	Chimie générale.	EPHRUSSI	T	Génétique.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	BAUER	T	Chimie - Physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	RIVIÈRE		Géologie (P.C.B.).
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	GAUTHERET		Biologie Végétale (P.C.B.).
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	LUCAS		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale	A. THOMAS		Évolution des êtres organisés
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	ARNULF		Optique appliquée.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	MAX MORAND ...		Physique.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	SOLEILLET		Physique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
CROZE	T	Physique théorique et physique céleste.	DANJON	T	Astronomie.
DUPONT	T	Théories chimiques.	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio activité.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	JANET		Mathématiques générales.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
M ^{me} JOLIO-CURIE .	T	Physique générale et Radio-activité.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
PLANTEFOL	T	Botanique.	M ^{lle} CAUCHOIS ..		Chimie - Physique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	THELLIER		Physique du Globe.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	AUDUBERT		Électrochimie.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	L'HÉRITIER		Génétique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	GRIVET	T	Radio Électricité.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	PONCIN		Mécanique des fluides.
WYART	T	Minéralogie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
TEISSIER	T	Zoologie.	DUBREIL		Mathématiques générales.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MONNIER	T	Physiologie générale.	CHAMPETIER ...		Chimie appliquée.
PIVETEAU	T	Géologie.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
ROCARD	T	Physique.	JUNG		Pétrographie.
			TRILLAT		Physique (P.C.B.).
			WIEMANN		Chimie (P.C.B.).
			LICHNEROWICZ ..		Mathématiques.
			JACQUINOT		Physique (P.C.B.).
			VASSY		Physique de l'atmosphère.
			DESTOUCHES ...		Théories Physiques.
			PRUVOST	T	Géologie.
			HOCART		Minéralogie.
			AMIEL		Chimie (P.C.B.).

Secrétaire, CH. MONIER

A MON MAITRE VÉNÉRÉ

M. EUGÈNE DARMOIS

A M. BERNARD LONG

A M. IVAN PEYCHÈS

A MA FEMME

Je suis heureux, à l'occasion de cette publication, de pouvoir exprimer à la Compagnie de Saint-Gobain ma reconnaissance pour l'aide matérielle et le soutien moral qu'elle m'a apportés au cours de mon travail de thèse : le sujet m'en a été proposé par M. Bernard LONG, et j'ai d'abord bénéficié de ses conseils éclairés; M. PEYCHES et M. KANTZER se sont ensuite intéressés à mon travail et m'ont à leur tour apporté leurs lumières; M. BRANCHEREAU enfin m'a bienveillamment fourni les échantillons qui m'ont été nécessaires : que tous veuillent bien accepter mes remerciements.

J'ai également une dette de gratitude à acquitter envers M. VERNOTTE, dont les travaux originaux sur la conduction de la chaleur ont constitué pour moi une source abondante de renseignements; je lui ai emprunté le principe de la méthode du touchau et ai pu en apprécier la valeur quand je l'ai appliqué aux matériaux isolants : qu'il me permette ici de lui rendre justice.

Je n'aurais garde d'oublier enfin M. ALLARD, rédacteur en chef de la revue *Verres et Réfractaires*, que je remercie bien sincèrement du soin qu'il a pris pour l'édition d'un texte particulièrement difficile.

Le travail expérimental correspondant à cette thèse a été exécuté pour la majeure partie dans le Laboratoire de Physique Enseignement à la Sorbonne, et pour le reste dans le Laboratoire des Glaceries de Saint-Gobain : j'y ai bénéficié de l'aide matérielle du personnel de ces laboratoires, et je remercie particulièrement MM. Genest, G. Meyniel, Castet, Marchand, Duroux et Sorange.

P. ACLOQUE.

QUELQUES MÉTHODES DE MESURE DE LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU VERRE

par **Paul Acloque**, Docteur ès sciences. Chef du Service de Recherche Fondamentale
de la Compagnie de Saint-Gobain.

RÉSUMÉ

La conductivité thermique des verres figés est une propriété dont la connaissance intéresse à la fois le fabricant et l'utilisateur. Le fabricant s'en préoccupe particulièrement lorsque, dans la phase ultime de sa fabrication, il s'agit de faire parvenir à la température ambiante une matière nécessairement élaborée à chaud; ce refroidissement doit être conduit suivant des techniques qui tiendront compte du mouvement de la chaleur depuis le cœur jusqu'à la surface et feront, par conséquent, intervenir, entre autres, la conductivité thermique. Quant à l'utilisateur, il doit connaître le comportement des verres dans ses multiples applications, le vitrage, l'optique, la verrerie instrumentale ou culinaire, etc., et les unes et les autres mettent en cause cette même constante, de points de vue variés : transmission thermique des parois vitrées, déformation des optiques dans les champs de température hétérogènes, résistance aux chocs thermiques.

L'étude que nous résumons ici a pris pour objet l'élaboration et la mise en œuvre de procédés de mesure de la conductivité thermique du verre, propres à permettre des déterminations rapides et suffisamment précises de cette constante.

On a d'abord passé en revue les types de méthodes susceptibles de convenir à l'ordre de grandeur envisagé, et distingué les mesures en régime permanent, avec détermination simultanée d'un flux et d'une chute de température, et les mesures en régime variable, ne comportant qu'une détermination de variation de température. Cette revue a permis de faire et de justifier le choix de trois dispositifs, ou complètement, ou partiellement originaux, l'un de régime permanent, les deux autres de régime variable.

La caractéristique du dispositif de régime permanent que nous avons employé est de mesurer le flux de chaleur qui traverse l'échantillon au moyen d'un calorimètre à glace. Le procédé n'est pas original en son principe, mais son adaptation au verre a nécessité la mise en œuvre de

moyens particuliers, tels que l'isolement du calorimètre par anneau de Dewar, la réalisation d'enceintes de garde et le contrôle de la fusion de la glace au moyen d'un signal électrique. Ce dernier système permet de réduire à très peu de chose la possibilité d'échanges thermiques entre le calorimètre et l'ambiance.

Accessoirement, il a été montré, à l'occasion de cette méthode de régime permanent, qu'il est possible de choisir la température initiale de l'échantillon de façon que la mesure en cours de mise en régime permanent soit plus précise qu'elle ne le serait au bout d'une durée deux ou trois fois plus longue.

Des mesures ont été exécutées avec cet appareillage sur des verres connus et analysés, qui servent ensuite de base de contrôle dans les méthodes de régime variable.

Ces dernières permettent d'effectuer la détermination de la conductivité sans s'astreindre à mesurer des flux de chaleur : l'étude de la courbe d'évolution de la température au cours d'échauffements ou de refroidissements conduit à un complexe contenant la conductivité et la chaleur spécifique volumique. Cette dernière grandeur est d'un accès direct facile, et, au total, l'attention peut se porter uniquement sur cette étude de la température. Les méthodes d'enregistrement sont alors très commodées, et nous y avons fait appel dans les deux dispositifs mis en œuvre : méthode dite du refroidissement du mur et méthode des touchaux.

La première consiste en l'étude de la variation de température d'un échantillon plan-parallèle qu'on abandonne au refroidissement après l'avoir porté dans son ensemble à une température homogène un peu supérieure à celle de l'ambiance. La seconde met en jeu la comparaison des échauffements de deux thermomètres gardés, lorsqu'ils sont placés au contact de deux échantillons différents. On montre que la méthode est quantitative quand les diffusivités des matériaux comparés sont du même ordre de grandeur.

INTRODUCTION

Lorsqu'il existe, dans un corps solide athermane, une différence de température entre deux points, la chaleur s'écoule du point le plus chaud au point le plus froid par un processus électronique ou moléculaire.

Cette progression de la chaleur tend à uniformiser la température des corps et le phénomène qui, dans les solides, prend le nom de conduction de la chaleur, est un des aspects de la dégradation de l'énergie. L'étude

cohérente de la conduction date des remarquables travaux de Fourier : il s'agit d'étude théorique et non pas de recherche expérimentale, car cette dernière, faute de définitions précises, se bornait presque à la seule description des phénomènes simples. Bien que Fourier considérât encore la chaleur comme un fluide, son point de départ et sa théorie mathématique sont parfaitement corrects, et dès la publication de ses résultats on a pu essayer des vérifications expérimentales : elles ne furent pas brillantes, et certaines d'entre elles étaient même en apparente contradiction avec la théorie. Nous en savons bien la raison aujourd'hui : l'étude mathématique de la conduction de la chaleur présente de grandes difficultés et il fallait un génie comme celui de Fourier pour parvenir, du premier jet, à la mener aussi loin qu'il l'a fait. Néanmoins, pour en arriver là, il avait fallu styliser les phénomènes et concevoir des conditions simplificatrices que les expérimentateurs étaient bien incapables de réaliser : l'on pensait alors pouvoir imposer une température fixe sur le plan terminal d'un solide en mettant cette surface en contact avec un bain fluide à température donnée; c'est sans doute un procédé que l'on utilise encore, mais ce n'est pas sans méfiance et l'on a appris à tenir compte de la différence de température, parfois très considérable, qui existe entre le fluide et le solide en contact, ainsi que de la mauvaise conductibilité de certains fluides et des phénomènes de convection dont ils sont le siège. En outre, la théorie prévoit des isolants thermiques, qui n'existent pas, et des surfaces indéfinies, irréalisables. Tout cela explique pourquoi ont été si lents les progrès de la détermination expérimentale des conductivités des solides.

Et pourtant ce seraient des données techniques importantes. Pour nous borner au matériau qui a été envisagé dans la présente étude, on peut dire que la connaissance précise de la conductivité des verres à l'état solide, et de sa variation en fonction de la température, de la composition et de l'état physique permettrait de mieux utiliser ce produit, aussi bien dans le vitrage que dans l'optique, le flaconnage ou la verrerie culinaire : dans bien des cas où la conductivité interviendrait de façon importante, fracture par choc thermique, déformations de surfaces et variations d'indice, etc., on adopte, faute de mieux, pour ce coefficient, des valeurs moyennes qui n'ont parfois qu'un lointain rapport avec la réalité, on en néglige les variations,

parce qu'on les ignore, on en minimise l'influence. D'autre part, une meilleure connaissance de la conductivité du verre pourrait certainement permettre des progrès sérieux dans l'amélioration des procédés de fabrication. La recuisson et la trempe du verre sont directement régies par les lois de la transmission de la chaleur : cependant la théorie de ces procédés en est encore souvent à utiliser une conductivité unique pour tous les verres et à toutes températures.

C'est qu'en réalité la détermination expérimentale de la conductivité d'un matériau peu conducteur, comme le verre, est extrêmement délicate quand on veut obtenir quelque précision. Cela n'a pourtant pas découragé les chercheurs : nous aurons l'occasion, à propos des dispositifs expérimentaux, de citer les plus intéressants de leurs travaux. Disons toutefois, dès maintenant, que l'étude faite par Alfred Russ (12) en 1928 sur la conductivité des verres en relation avec leur composition n'a pas été, à notre connaissance, reprise dans son ensemble : cependant les formules auxquelles avait abouti cette recherche ne se sont pas montrées par la suite à l'abri de tout reproche, et les appliquer pour calculer à l'avance la conductivité d'un verre d'après sa composition n'est pas toujours sans danger; il faut bien avouer d'ailleurs que Russ avait opéré sur des verres d'épaisseur très réduite et que dans ces conditions la couche de passage joue un rôle très important, dont il est difficile de tenir un compte exact.

Nous avons donc cherché à réaliser des procédés de mesure capables de permettre une évaluation rapide et correcte de la conductivité d'un verre, en opérant, tout au moins dans les méthodes absolues, sur des épaisseurs assez grandes pour minimiser l'erreur qui peut provenir des couches de passage. Nous allons décrire ces procédés, en justifiant leur choix et en indiquant leurs possibilités : l'un d'eux fait appel à une méthode de régime permanent, mais un artifice permet d'abréger considérablement la durée des mesures; les autres sont des méthodes de régime variable, très rapides, mais surtout utilisables pour obtenir des mesures relatives.

Dans un premier chapitre nous allons exposer les principes généraux des méthodes de mesure et nous réserverons un second et un troisième chapitre pour la description des dispositifs que nous avons utilisés en pratique.

CHAPITRE I

LES PRINCIPALES MÉTHODES DE MESURE

I. — EQUATION DE LA CONDUCTION.

Considérons un corps homogène et isotrope dans lequel existe un champ de température, et supposons tracé le réseau des isothermes. Les orthogonales de ce réseau représentent en tout point la direction du

gradient de température et sont d'après le principe de Fourier les lignes de courant de la chaleur. L'hypothèse fondamentale de la conduction consiste à admettre que la densité du flux de chaleur, c'est-à-dire la quantité de chaleur qui traverse l'unité de surface dans l'unité de temps, est proportionnelle au gradient de tempé-

rature. Soit φ cette densité de flux, $\frac{\partial \theta}{\partial x}$ le gradient de température. On peut écrire :

$$\varphi = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x}.$$

Le signe moins indique que la chaleur s'écoule des parties chaudes vers les parties froides, c'est-à-dire dans le sens de la décroissance du gradient. La constante positive λ est caractéristique du matériau considéré, c'est sa conductivité : on la considère comme indépendante de la température, mais cela n'est vrai que dans un faible intervalle de température et il est toujours dangereux d'oublier cette restriction.

Si l'on choisit trois axes de coordonnées trirectangulaires, on montre que les composantes du vecteur φ le long de ces axes sont respectivement :

$$\varphi_x = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x}, \quad \varphi_y = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial y}, \quad \varphi_z = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial z}.$$

En pratique, nous ne nous occuperons que de la progression de la chaleur dans une direction unique, suivant un axe Ox , et cette direction sera la normale aux surfaces isothermes. Nous écrirons donc simplement

$$\varphi = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x}. \quad (1)$$

Considérons alors deux surfaces isothermes distantes de dx ; on obtiendra l'équation générale du mouvement de la chaleur en écrivant qu'en l'absence de toute source dans le champ la quantité de chaleur qui traverse la surface d'abscisse x est égale à la somme de celle qui sort de la surface d'abscisse $x + dx$, et de celle qui est demeurée entre elles deux, pour assurer l'augmentation de température pendant la durée dt . En d'autres termes, nous écrirons que l'accroissement algébrique de la quantité de chaleur entre les deux surfaces pendant le temps dt :

$$\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} dx dt,$$

exprime l'augmentation de l'énergie (thermique) interne :

$$c \rho dx \frac{\partial \theta}{\partial t} dt,$$

c étant la chaleur spécifique massique de la substance, et ρ sa masse spécifique.

L'équation est alors :

$$\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = c \rho \frac{\partial \theta}{\partial t}.$$

En posant comme il est d'usage $\frac{\lambda}{c \rho} = a$, on fait intervenir un coefficient spécifique unique que Lord Kelvin a appelé la diffusivité thermique, et l'équation devient :

$$a \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{\partial \theta}{\partial t}. \quad (2)$$

Si, au lieu de se placer dans les conditions restric-

tives indiquées ici, on avait envisagé l'écoulement de la chaleur dans toutes les directions, et admis la possibilité de sources intérieures, un calcul plus complexe, mais basé sur les mêmes raisonnements, aurait conduit à l'équation générale, valable dans tous les systèmes de coordonnées :

$$a \Delta^2 \theta + \frac{1}{c \rho} W - \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0$$

qui devient, en coordonnées cartésiennes :

$$a \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{c \rho} W(x, y, z, t) = \frac{\partial \theta}{\partial t},$$

dont l'équation (2) n'est qu'un cas particulier.

En coordonnées cylindriques on aurait :

$$a \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{c \rho} W(r, \varphi, z, t) = \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

équation qui nous servira dans un cas particulier.

II. — GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE MESURE EN RÉGIME VARIABLE.

La caractéristique essentielle des méthodes de mesure de la conductivité en régime variable est de se borner à des déterminations de variation de température et de s'affranchir apparemment de toute mesure calorimétrique. C'est qu'en effet, lorsque le régime est variable, c'est-à-dire lorsque la chaleur s'écoule naturellement pour atteindre son mouvement stationnaire, la variation de la température en tout point est une fonction de la vitesse avec laquelle chaque élément de la substance est susceptible de s'échauffer ou de se refroidir, donc une fonction de sa capacité calorifique et de la quantité de matière intéressée. Autrement dit, c'est la substance elle-même qui sert d'agent calorimétrique, mais, en contrepartie, on verra apparaître la chaleur spécifique volumique $c \rho$ de ce calorimètre dans tous les calculs. Cette constante intervient la plupart du temps dans un monome contenant la conductivité λ soit en multipliant, soit en divisant. A la rigueur on pourrait donc, en appliquant deux procédés de mesure différents, éliminer la constante $c \rho$ en faisant apparaître dans l'un le produit et dans l'autre la diffusivité $\lambda/c \rho$. Mais il sera en général plus simple et plus économique de déterminer c et ρ par mesure directe, ce qui ne présente pas de difficulté spéciale, tout au moins à la température ambiante.

Un autre caractère des mesures en régime variable est d'exiger des calculs souvent longs et pénibles pour parvenir à la solution définitive du problème. Mais une fois que cette solution est établie, la durée des mesures est en général très brève.

Nous allons indiquer ici les principes de deux méthodes que nous avons mises en pratique, et dont nous décrirons le dispositif au chapitre III.

1^o Début de refroidissement d'un échantillon plan-parallèle.

Nous avons déjà mentionné que la connaissance de la conductivité est importante dans l'étude de la trempe du verre. Pour cette opération, quand il s'agit du verre

plan, la feuille de verre est plongée dans un four vertical, à une température voisine de celle du ramollissement, puis elle en est retirée et abandonnée au refroidissement, naturel ou forcé, suivant le degré de trempe à obtenir. Il nous a paru que l'étude expérimentale de tels refroidissements était un moyen d'atteindre le coefficient cherché à la température qui règne dans l'échantillon aux premiers instants de l'opération.

Considérons donc un échantillon plan-parallèle, d'étendue infinie, d'épaisseur $2X$, de diffusivité inconnue a , capable d'échanger de la chaleur avec l'ambiance par ses deux faces libres. Soit h le coefficient d'échange superficiel, quelquefois appelé conductivité externe de ces faces.

A l'instant initial cet échantillon, ce mur, est à la température uniforme θ , tandis que le milieu ambiant est à une température, constante pendant toute la durée de l'expérience, et que nous prendrons arbitrairement pour zéro.

Choisissons un trièdre de référence ayant son origine au centre de l'échantillon, le plan médian étant confondu avec le plan yOz . L'abscisse des faces est alors $+X$ et $-X$. Si l'on admet que le flux de chaleur $\frac{dQ}{dt}$ perdu par l'unité de surface au profit du milieu extérieur est, pour un faible intervalle de température [20] proportionnel à la différence de température qui existe entre la surface et le milieu, le coefficient de proportionnalité étant h , on peut écrire :

$$\frac{dQ}{dt} = h\theta (\pm X, t),$$

en représentant par $\theta (\pm X, t)$ la température de la surface à tout instant. Un flux identique venant de l'intérieur du mur doit étaler cette perte et l'on a donc ainsi :

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} (\pm X, t).$$

En écrivant que ce sont là deux expressions d'un même flux, et en posant $\frac{h}{\lambda} = b$, ($\frac{1}{b}$ est homogène à une longueur) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} (X, t) = -b\theta (X, t) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} (-X, t) = b\theta (-X, t). \quad (2)$$

Telles sont les équations qui traduisent les conditions aux limites. La condition initiale a pour expression :

$$\theta (x, 0) = \theta_0. \quad (3)$$

Enfin, l'équation générale de la conduction :

$$a \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (4)$$

constitue la quatrième équation du problème.

On sait qu'une série trigonométrique de la forme

$$\theta (x, t) = \sum A_i \exp (-p_i^2 at) \cos p_i x$$

est une solution paire de l'équation générale (4). Elle conviendra au problème si les constantes A_i et p_i sont déterminées de façon à satisfaire aux conditions (1), (2), (3).

Les équations (1) et (2) permettent d'écrire respectivement :

$$-\sum A_i p_i \exp (-p_i^2 at) \cos p_i X$$

$$= -b \sum A_i \exp (-p_i^2 at) \cos p_i X$$

et

$$\sum A_i p_i \exp (-p_i^2 at) \sin p_i X$$

$$= b \sum A_i \exp (-p_i^2 at) \cos p_i X.$$

Ces deux équations n'en font qu'une et aboutissent finalement à l'équation transcendante :

$$\cotg p_i X = \frac{p_i}{b}.$$

Posons, pour alléger, $p_i X = m_i$. Alors :

$$\cotg m_i = \frac{m_i}{bX}.$$

Cette équation définit les coefficient m_i : elle a une infinité de solutions, données, graphiquement, par l'abscisse des points d'intersection des courbes

$$y_1 = \cotg m_i \quad \text{et} \quad y_2 = \frac{m_i}{bX}.$$

La première solution est comprise entre 0 et $\frac{\pi}{2}$, la seconde entre π et $\frac{3\pi}{2}$, etc.

Pour obtenir une approximation supérieure à celle des solutions graphiques on peut [1] introduire ces dernières dans le premier membre de l'équation logarithmique :

$$\log m_i = \log bX + \log \cotg m_i.$$

On en tirera une valeur de $\cotg m_i$, dont l'arc sera, s'il est nécessaire, porté une nouvelle fois dans la même équation, etc.

Suivant l'habitude, pour tenir compte de la condition initiale (3), nous appliquerons les équations d'Euler :

$$\int_{-X}^{+X} \theta_0 \cos m_i x dx = \int_{-X}^{+X} A_i \cos^2 m_i x dx$$

d'où

$$A_i = 2\theta_0 \frac{\sin m_i}{\sin m_i \cos m_i + m_i}.$$

L'équation définitive du problème est ainsi :

$$\frac{\theta (x, t)}{\theta_0} = 2 \sum_1^{\infty} \frac{\sin m_i}{\sin m_i \cos m_i + m_i}$$

$$\exp \left(-\frac{at}{X^2} m_i^2 \right) \cos m_i \frac{x}{X}, \text{ avec } \cotg m_i = \frac{m_i}{bX}.$$

Ainsi que nous le montrerons, le dispositif expéri-

mental permet de mesurer la température au cœur de l'échantillon. L'objet de la mesure est alors :

$$\frac{\theta(o, t)}{\theta_0} = 2 \sum_1^{\infty} \frac{\sin m_i}{\sin m_i \cos m_i + m_i} \exp\left(-\frac{at}{X^2} m_i^2\right).$$

Poschl [1] a montré qu'il y a avantage à écrire cette équation en tenant compte de l'équation transcendante $\cotg m_i = \frac{m_i}{bX}$, sous la forme :

$$\frac{\theta(o, t)}{\theta_0} = 2 bX \sum_1^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{at}{X^2} m_i^2\right)}{m_i^2 + bX(1 + bX)} \cdot \frac{1}{\cos m_i}. \quad (6)$$

On voit que les constantes de la substance étudiée apparaissent sous la forme de deux complexes

$$\frac{hX}{\lambda} = bX, \text{ et } \frac{a}{X^2},$$

le premier sans dimensions et le second homogène à l'inverse d'une durée. Il est commode de construire les courbes correspondant à l'équation (6) sur un papier à abscisses logarithmiques, en portant $\frac{at}{X^2}$ en paramètre, $\frac{\theta}{\theta_0}$ en ordonnées et bX en abscisses. On obtient ainsi le diagramme de la figure 1.

On peut observer que les valeurs du paramètre at/X^2

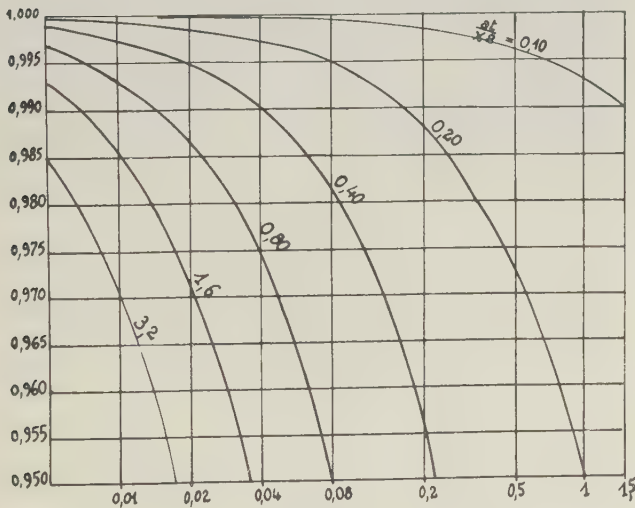


FIG. 1.

sont en progression géométrique de raison 2 : c'est dans le dessin de permettre une certaine exploitation graphique des résultats d'expérience par un procédé que nous allons maintenant décrire.

Exploitation du résultat expérimental. — Supposons que l'on ait obtenu la courbe expérimentale $\theta = \varphi(t)$ qui relève, par enregistrement par exemple, la variation

de la température au cœur de l'échantillon en fonction de la durée, au début du refroidissement. Nous allons d'abord évaluer les θ en prenant pour unité la température initiale, puis nous construirons la courbe

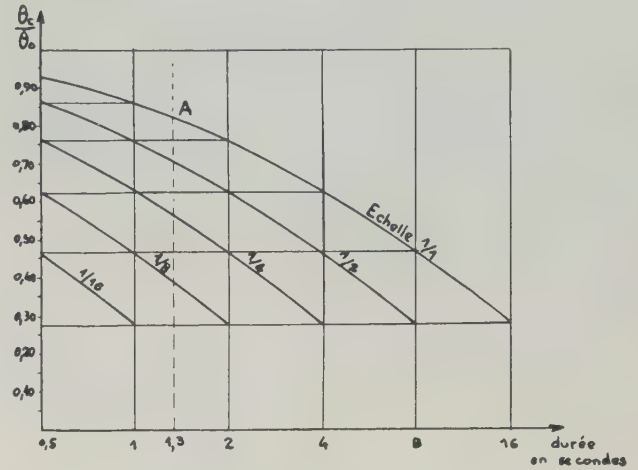


FIG. 2.

$\theta/\theta_0 = \varphi(t)$ sur un papier à abscisses logarithmiques, le temps étant porté en abscisses (fig. 2).

Nous pouvons nous proposer de reproduire cette courbe avec une échelle de temps réduite de moitié : la nouvelle courbe sera obtenue, puisque les abscisses sont logarithmiques, par une simple translation de la première courbe parallèlement à l'axe horizontal. On pourra de même reproduire la courbe à l'échelle 1/4, 1/8, etc., jusqu'à obtenir sur le graphique expérimental autant de courbes que l'on en a sur le diagramme théorique $\theta/\theta_0 = f\left(\frac{at}{X^2}, bX\right)$. Le graphique expérimental présente alors l'allure de la figure 2. Il offre la particularité que l'on trouve rassemblées sur une même verticale les températures que l'échantillon a présentées en son cœur aux époques $t, 2t, 4t, 8t$, etc. Or, il est facile de voir que le graphique théorique offre la même particularité, c'est-à-dire que les intersections de ses courbes avec une même verticale ont pour ordonnées les températures aux époques $\frac{at}{X^2}, 2\frac{at}{X^2}, 4\frac{at}{X^2}$ d'un échantillon ayant pour bX l'abscisse de la verticale considérée : si donc on déplace l'un sur l'autre le graphique expérimental et le graphique théorique en faisant coïncider leurs axes horizontaux, il existe une position pour laquelle les points d'intersection des courbes deux à deux sont sur une même verticale. Cette verticale a pour abscisse, sur le diagramme théorique, le bX qui convient à l'échantillon expérimental, et sur le diagramme expérimental, la durée t qu'il faudra porter dans le at/X^2 pour obtenir le complexe a/X^2 qui convient à l'expérience (fig. 3).

Connaissant X par une mesure directe, on voit qu'on aura simultanément les valeurs de la diffusivité et du rapport h/λ du coefficient d'échange superficiel à la

conductivité. Si la chaleur spécifique est connue, on atteindra ainsi cette conductivité et ce coefficient.

2^e Méthode du Touchau.

Le principe et l'étude théorique de la méthode du Touchau sont dus à P. Vernotte [2], [17]. A notre

temps pénètre dans l'échantillon normalement à sa surface de contact. Convenons de prendre pour axe des x la normale à cette surface dirigée vers l'intérieur du matériau, et pour origine des abscisses l'intersection de cet axe avec le plan de contact; la quantité de chaleur qui traverse l'aire commune S dans l'unité de temps est donnée par l'équation :

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda S \frac{\partial F}{\partial x}(o, t)$$

dans laquelle $\theta = F(x, t)$ est la température au sein de l'échantillon.

Si l'on admet alors que la température du touchau est uniforme dans sa masse (ce qui est acceptable, vu sa grande conductivité) et que cette température θ_c est celle du plan $x = 0$ de l'échantillon (ce qui suppose un contact parfait), on peut poser

$$\theta_c = \varphi(t)$$

et écrire la perte de chaleur du touchau par unité de temps :

$$\frac{dQ}{dt} = \gamma S \frac{d\varphi}{dt}.$$

L'équation du problème est donc :

$$\gamma \frac{d\varphi}{dt} = \lambda \frac{\partial F}{\partial x}(o, t). \quad (1)$$

On peut d'autre part considérer l'échantillon, s'il est suffisamment épais, comme un milieu semi-infini, de température initiale nulle, et dont la surface terminale se voit imposer une température fonction du temps, de la forme

$$\theta_c = \varphi(t).$$

On sait que la méthode de Duhamel [3] ou celle des points sources, ou bien encore la transformation de Laplace, permettent de trouver l'expression de la température dans ce milieu :

$$F(o, t) = \theta = \frac{x}{2\sqrt{\pi a}}$$

$$\int_0^t \varphi(u) \exp\left(-\frac{x^2}{4a(t-u)}\right) - \frac{1}{(t-u)^{3/2}} du.$$

En posant, comme d'habitude,

$$\frac{x}{2\sqrt{a(t-u)}} = v,$$

on obtient :

$$\theta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varphi\left(t - \frac{x^2}{4au^2}\right)}{2\sqrt{at}} \cdot \exp(-v^2) dv.$$

La résolution de cette équation n'est pas sans difficulté : Vernotte et Vellay [17] ont abouti, par des voies différentes, au résultat suivant :

$$\frac{\theta_c}{\theta_0} = e^{m^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{m^2} \int_0^m e^{-u^2} du,$$

dans laquelle on a posé

$$m = \frac{\sqrt{a} c \rho}{\gamma} \sqrt{t}.$$

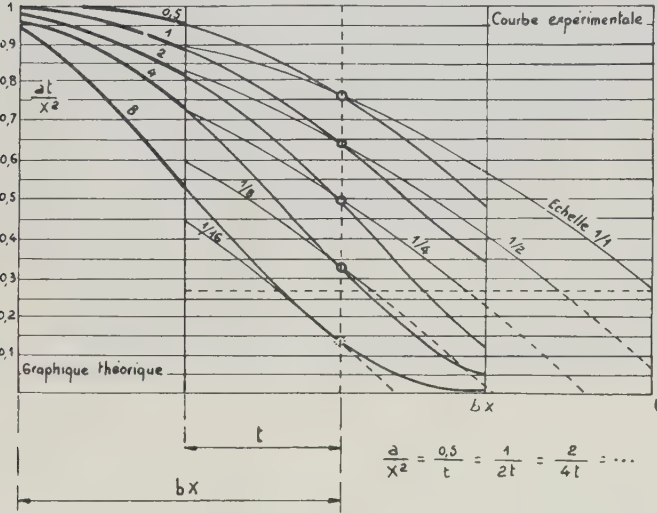


FIG 3

connaissance, elle n'a jamais été mise en œuvre pratiquement et l'application que nous en avons faite au cas du verre est son premier contrôle expérimental. Nous allons rappeler brièvement quelle est l'idée maîtresse de cette méthode, et quel est le principe des calculs qui conduisent à l'équation finale.

Supposons qu'un petit cylindre de métal très conducteur, primitivement à la température θ_0 , soit mis en contact par l'une de ses bases avec la surface dressée d'un échantillon à étudier, dont la température est, par exemple, inférieure à celle du cylindre, et que nous prendrons pour zéro. Admettons, en outre, qu'un dispositif adéquat, sur lequel nous reviendrons, impose aux lignes de courant de chaleur un chemin intégralement normal aux surfaces en contact. Le petit cylindre se refroidira progressivement, et la loi de décroissance de sa température peut être reliée à la conductivité du matériau en expérience. On peut penser que le refroidissement sera d'autant plus rapide que cette conductivité sera plus grande et que la capacité calorifique volumique de l'échantillon sera, elle aussi, plus grande (car alors, pour un flux donné, sa température s'élèvera moins vite et le gradient demeurera plus grand), ce que le calcul confirme, car nous allons voir que le complexe qui rentre dans l'équation finale est le produit $\lambda c \rho$.

Soient en effet γ la capacité calorifique du cylindre par unité de surface de base, λ la conductivité du matériau à étudier, $c \rho$ sa chaleur spécifique volumique et a sa diffusivité. Le principe du calcul consiste à écrire que la chaleur qui sort du cylindre dans chaque unité de

L'équation peut s'écrire, en abrégé, avec la notation habituelle :

$$\frac{\theta_c}{\theta_0} = e^{m^2} \operatorname{Erfc}(m).$$

Il existe, comme on sait, des tables du produit de ces fonctions [4], et P. Vernotte propose, pour l'exploitation du résultat expérimental, une méthode graphique qui consiste à comparer, sur papiers à abscisses logarithmiques, la courbe théorique $\theta/\theta_0 = f(\log m)$ et la courbe expérimentale $\theta/\theta_0 = \varphi\left(\frac{1}{2} \log t\right)$.

La coïncidence des deux courbes s'obtient par une translation parallèle aux abscisses, d'amplitude

$$\log \frac{\sqrt{\lambda c \rho}}{\gamma}.$$

Nous avons dit que la théorie précédente est valable seulement dans les conditions posées, savoir :

Solide semi-infini;

Flux normal au plan de contact;

Contact parfait.

Dans la pratique, comme aucune de ces conditions n'est automatiquement remplie, on les réalise approximativement par des artifices, ou l'on essaie de tenir compte de la perturbation apportée par l'imperfection du dispositif. En particulier, en opérant pendant des durées assez brèves, on évitera que l'existence de la seconde face de l'échantillon n'ait eu le temps d'influer sur le comportement de la première, où la température est objet de mesure. D'autre part, pour obtenir un flux normal au plan de contact, et paralyser l'échange de chaleur sur les surfaces du touchau autres que la surface de contact, P. Vernotte utilise un dispositif de garde tronconique (fig. 4), initialement à la même température que

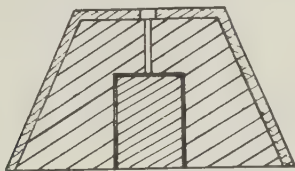


FIG. 4.

le touchau qu'il entoure, et qui doit obéir à la même loi de refroidissement : pour cela, il suffit que le rapport de la masse à la surface de contact avec l'échantillon soit le même pour le cylindre et pour le tronc de cône, et qu'en outre on ait fait usage d'un calorifugeage léger sur la surface latérale et le sommet de ce dernier. Enfin, on peut améliorer le contact échantillon-touchau en travaillant avec soin les surfaces et en interposant une mince couche de liquide. Il est vrai que l'auteur de la méthode propose un procédé de calcul qui permet de tenir compte de l'imperfection du contact, mais il n'est pas facile à mettre en œuvre. Nous avons préféré nous contenter de faire des mesures relatives, avec des

contacts sans doute imparfaits, mais aussi identiques que possible : c'est ce que nous montrerons au chapitre III.

III. — GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE RÉGIME PERMANENT (MUR).

Les méthodes de régime permanent présentent l'avantage essentiel de se prêter à des calculs en général très simples. En effet, l'équation aux différentielles partielles de la conduction, qui en l'absence de toute source dans le champ s'écrit :

$$a \Delta^2 \theta = \frac{\partial \theta}{\partial t},$$

se réduit ici à

$$\Delta^2 \theta = 0,$$

puisque la température n'est plus fonction du temps. Cette dernière équation se simplifie encore quand le nombre des variables est ramené à un, ce qui est le cas de l'exemple suivant.

Si, dans un échantillon à faces planes et parallèles, on obtient un flux de chaleur permanent suivant une direction unique, par exemple suivant l'axe des x ,

l'équation précédente devient $\frac{d^2 \theta}{dx^2} = 0$ et la température dans l'échantillon est une fonction linéaire de la dimension considérée, l'expression du flux de chaleur Φ qui traverse le matériau étant alors :

$$\Phi = \lambda \frac{\theta_2 - \theta_1}{l},$$

dans laquelle λ représente la conductivité de la substance, et l la distance des deux plans dont la différence de température est $\theta_2 - \theta_1$. Une telle méthode de mesure a reçu le nom de méthode du mur : elle exige, outre la connaissance des dimensions géométriques, la détermination d'une différence de température et celle d'un flux. Cela est loin d'être exempt de difficultés, mais en opérant avec soin on peut obtenir une précision contrôlée.

Pourtant les choses ne sont simples qu'en apparence, car il faut auparavant avoir réalisé des conditions délicates qui sont d'une part la *canalisation* de la chaleur suivant une direction unique et déterminée, d'autre part l'*obtention du régime permanent et sa vérification*.

Il est possible, il est vrai, de s'affranchir de la première sujétion en contrôlant la transmission de chaleur par les parois latérales, au lieu d'essayer de l'éliminer. La méthode prend alors le nom de méthode de la barre en régime permanent. Mais outre que les difficultés mathématiques peuvent réapparaître en dehors des cas simplifiés, la méthode n'est pas facilement applicable aux matériaux peu conducteurs.

Les méthodes de régime permanent ont été largement utilisées par les chercheurs, tant pour les matériaux bon conducteurs que pour les autres. L'expérience d'Ingenhouz est le type rudimentaire des méthodes de la barre, tandis que les mesures de Berget sur le mercure sont le type de la méthode du mur.

Il n'entre pas dans notre dessein d'indiquer, même

sommairement, les différents procédés utilisés par les auteurs pour mettre en œuvre ces méthodes; nous nous bornerons à classer en quelques types ceux d'entre eux qui sont susceptibles d'être appliqués aux matériaux peu conducteurs comme le verre. Ces types peuvent différer soit par les techniques de mesure de température et de flux, soit par la méthode de canalisation de la chaleur. Nous dirons également un mot des sources de chaleur habituellement utilisées.

1^o Mesure des températures.

Bien que l'on puisse quelquefois avec succès utiliser le thermomètre à mercure, il est en général trop encombrant pour trouver place dans les dispositifs usuels. En outre, son domaine de mesure est assez peu étendu, et ne permet pas les investigations aux températures élevées.

Du fait de ses petites dimensions, le couple thermo-électrique se présente au contraire comme l'instrument de choix pour déterminer des températures en des points précis. D'autre part, il présente l'avantage de permettre l'enregistrement, ce qui est souvent intéressant. Toutefois, pour des mesures de haute précision, l'usage d'un potentiomètre devient indispensable, et cet avantage disparaît.

Dans certains cas, on peut utiliser des indicateurs de température mettant en jeu les propriétés particulières de l'échantillon en expérience ou du corps en contact avec lui : c'est ce que P. Vernotte appelle des « auto-thermomètres » [6]. Tel est le cas de la peinture à l'iode de mercure, des enduits fusibles, des mélanges solide-liquide ou liquide-vapeur imposant une température fixe, etc.

En fait les difficultés de la mesure de température ne dépendent guère du type de thermomètre utilisé, mais des conditions de son emploi et nous raisonnerons dans le cas général du couple thermo-électrique.

Le premier point délicat est d'installer le thermomètre au point dont on veut déterminer la température. Deux procédés sont utilisés dans le cas des matériaux peu conducteurs : celui du puits et celui du corps intermédiaire.

Dans le procédé du puits, on fore un trou dans le matériau jusqu'à atteindre l'endroit où doit se faire la mesure et on y introduit sous forme de sonde la soudure thermo-électrique. Deux critiques peuvent être faites à ce procédé : d'une part le puits, si petit soit-il, déforme les lignes de courant thermique et ne se comporte pas comme le matériau lui-même l'aurait fait; en outre il est difficile d'assurer un contact parfait entre la soudure et la substance, et de connaître avec précision la position de ce contact. P. Vernotte [6] indique toutefois un procédé de fabrication de sonde qui améliore ces conditions. En second lieu, il faut considérer que la conductibilité thermique de la sonde n'est pas nulle: elle évacue ou introduit un certain flux, ce qui impose une légère différence de température entre la soudure et le matériau, à la faveur de laquelle ce flux pourra s'écouler. On minimise cet effet en forant le puits dans un plan isotherme et en diminuant la conductibilité de la sonde : il est possible de déterminer les diamètres des fils du couple de façon à se placer

dans les meilleures conditions électriques et thermiques [7].

Le procédé du corps intermédiaire consiste à appliquer sur l'échantillon un bloc de métal et à déterminer la température de ce bloc. Ce procédé sera à utiliser chaque fois que le matériau ne se prêtera pas au forage d'un puits. Il présente l'avantage de permettre l'utilisation du bloc lui-même comme métal intermédiaire de la soudure, et de ce fait répond en partie à l'une des critiques précédentes touchant le drainage de la chaleur, mais il introduit une couche de passage entre l'échantillon et le bloc, qu'il est impossible d'éliminer complètement, quelque précaution que l'on prenne dans le dressage des plans en contact, et dont il n'est pas facile de tenir compte. Dans certains cas cependant, on a pu chiffrer l'influence de ces couches de passage; nous en citerons pour exemple le travail de Kaye et Higgins sur la conductivité du verre de silice [8].

2^o Mesure et canalisation du flux de chaleur.

La quantité de chaleur qui traverse par unité de temps une surface donnée de l'échantillon peut être déterminée soit directement au moyen d'un calorimètre, soit indirectement. Parmi les méthodes de mesure indirecte il faut en citer deux. La première consiste à déduire le flux du débit même de la source, après avoir réalisé des conditions telles que ce débit soit constant, et qu'on en connaisse la fraction qui est appelée à traverser l'échantillon. L'autre méthode indirecte se réduit à une mesure de température : on dispose en série avec l'échantillon un matériau de conductivité connue et on détermine le gradient de température dans ce matériau. On en tire la valeur du flux correspondant, qui est celle du flux cherché, puisque les éléments traversés sont en série et que les pertes latérales sont rendues nulles ou négligeables. La méthode ne donne pas une valeur absolue de la conductivité, mais une valeur relative dont la précision sera toujours inférieure à celle qui caractérise la connaissance de la conductivité du matériau auxiliaire.

Quant à la mesure directe, elle est conduite au moyen d'un calorimètre à changement d'état ou à circulation de fluide, permettant d'assurer une température constante de la face de l'échantillon qui lui apporte la chaleur.

Lorsqu'on utilise la première de ces méthodes, le point délicat est de connaître avec exactitude la fraction de la puissance issue de la source qui traverse réellement l'échantillon. On s'arrange habituellement de façon que cette fraction soit la moitié de la puissance totale, par le procédé dit à deux plaques : on emploie deux échantillons identiques en forme de plaques, et le chauffoir est placé en sandwich entre ces deux plaques (fig. 5). Si les deux plaques sont parfaitement identiques, si les contacts entre les deux faces du chauffoir et les faces de chacun des échantillons comportent des couches de passage équivalentes, si enfin les pertes latérales sont nulles ou négligeables, il y a alors toutes chances pour qu'en effet le flux se divise par parties égales entre les deux échantillons. La mesure du gradient de température dans l'un d'eux permettra d'atteindre le coefficient de conduction cherché. Mais on voit tout

de suite que la constitution de deux échantillons identiques n'est pas toujours sans difficultés, et que cela est même quelquefois impossible. En tout cas cela exige le dressage de quatre faces, implique l'existence

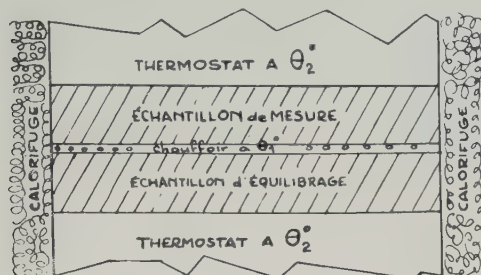


FIG. 5.

de quatre couches de passage et de deux thermostats, et exige enfin la parfaite symétrie du dispositif de chauffage. Quant à l'élimination ou à la mesure des pertes latérales, cela rentre dans la question générale de la canalisation de la chaleur, commune à toutes les méthodes de régime permanent; nous la traiterons plus loin.

Pour éviter le façonnage d'un deuxième échantillon, on peut astreindre toute la chaleur produite par la source à traverser le matériau en expérience. Il faut pour cela isoler l'une des faces du chauffoir par un dispositif paralysant tout échange thermique. On y parvient, à défaut de l'isolant parfait qui n'existe pas, en utilisant un deuxième chauffoir identique au premier, séparé de lui par un panneau présentant des propriétés thermiques voisines de celles de l'échantillon (fig. 6).

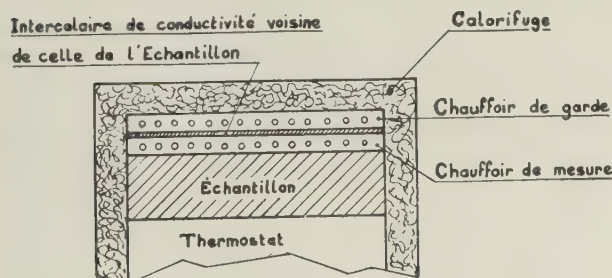


FIG. 6.

Quand, en réglant la source de chaleur qui alimente le second chauffoir, on a obtenu qu'il n'y ait aucune différence de température entre les faces du panneau témoin, on peut être assuré qu'il ne transmet pas de chaleur et le résultat cherché est atteint.

Enfin on peut encore n'utiliser qu'un échantillon sans compliquer le montage avec un chauffoir de garde, si l'on supprime tout contact solide entre la plaque chauffante et le bâti de l'appareil. Pour qu'une pression suffisante soit cependant assurée entre chauffoir et

échantillon, pression destinée à assurer un contact immuable, sinon parfait, certains auteurs ont utilisé un électro-aimant. Dans ces conditions, le flux de chaleur qui traverse l'échantillon est la différence entre l'équivalent de la puissance du chauffoir diminué du flux perdu par rayonnement et convection. Encore peut-on supprimer l'échange par convection en opérant dans le vide. Tel est le procédé de Batsch et Meissner [9], appliqué spécialement à l'étude des matières synthétiques.

Si, pour supprimer ou diminuer l'importance de certains de ces inconvénients que nous venons de signaler, on fait usage d'une méthode de mesure directe par calorimètre, il faut que cet appareil soit en même temps un thermostat, puisque le régime doit être permanent.

Les seuls calorimètres utilisables sont donc ceux que

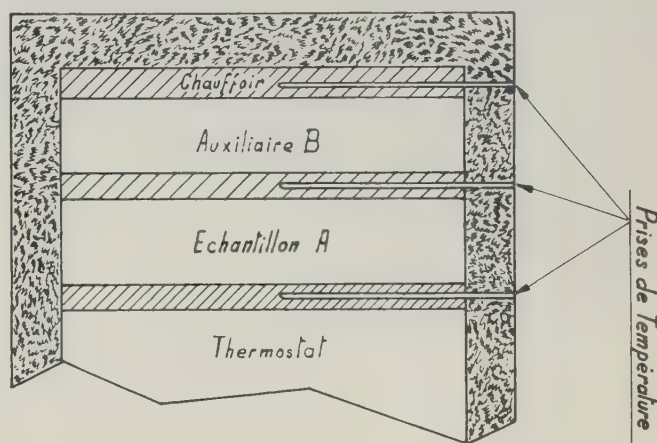


FIG. 7.

nous avons cités, calorimètres à changements d'états ou calorimètres à circulation fluide.

Le calorimètre à glace et le calorimètre à vapeur d'eau saturante ont été utilisés par nombre d'auteurs. Nous avons déjà cité les expériences de Berget, avec la glace. Le Laboratoire d'Essais du Conservatoire National des Arts et Métiers utilise pour certaines mesures un calorimètre à ébullition d'eau [10]. Dans ces méthodes, l'usage d'un calorimètre de garde est nécessaire. Notre étude comportant justement un calorimètre à glace, nous aurons l'occasion de revenir sur le dispositif, et nous n'y insisterons pas ici.

Mais de toutes les méthodes de mesure du flux mises en œuvre par les chercheurs avec des échantillons plans-parallèles, la plus courante est certainement la méthode de comparaison qui remplace la détermination directe d'une quantité de chaleur par l'évaluation d'une chute de température dans un matériau auxiliaire, de conductivité connue. Tel est le principe des expériences de Reulos [11], de Kaye et Higgins [8], de Alfred Russ [12] et de beaucoup d'autres auteurs.

Le schéma de ces dispositifs est représenté figure 7.

En A se trouve le corps en expérience, en B le matériau auxiliaire de conductivité connue.

Il est évidemment plus facile de mesurer une différence de température qu'un flux de chaleur. Mais la précision n'est pas nécessairement celle que l'on pourrait attendre de la haute sensibilité des thermo-couples associés à un potentiomètre, car, pour que l'erreur sur la localisation des couples soit du même ordre de grandeur que celle qui peut entacher la détermination des températures, il faudrait donner au corps de comparaison des dimensions qui soient très grandes devant celle des soudures, ce qui augmente considérablement les difficultés de la canalisation de la chaleur. En outre, on a déjà fait remarquer que l'on ne peut dans les meilleures conditions dépasser la précision avec laquelle a été déterminée la conductivité du matériau de comparaison.

Canalisation de la chaleur.

Le point le plus délicat des méthodes de régime permanent décrites ci-dessus est certainement la canalisation de la chaleur suivant un chemin déterminé. Cela tient à l'absence d'isolants présentant une résistance suffisante au passage de la chaleur. Alors qu'en conduction électrique les résistivités couvrent un domaine énorme allant du microhm.cm jusqu'aux centaines de mégohm.cm, soit un rapport de valeurs extrêmes supérieur à 10^{14} , les résistivités thermiques s'échelonnent péniblement dans un champ dont les limites extrêmes présentent un rapport de 10^5 . Quand il s'agit de canaliser la chaleur dans un échantillon de verre par exemple, dont la conductivité est de l'ordre de 2.10^{-3} cal/cm/°C/sec, le meilleur des isolants solides présentera une conductivité qui ne sera que la centième partie de celle-là; on sera donc conduit à utiliser des subterfuges tels que les enveloppes de Dewar, le vide direct ou les dispositifs de garde. Ces derniers sont d'un emploi très fréquent dans les appareillages de mesure des conductivités : ils sont théoriquement parfaits, bien que leur usage ne soit ni toujours commode ni toujours efficace.

Le principe des anneaux ou cylindres de garde est bien connu. Considérons un échantillon cylindrique A (fig. 8) siège d'un flux de chaleur s'écoulant par exemple de haut en bas. A sa partie supérieure se trouve un dispositif de chauffage S_1 , à la température constante θ_1 .

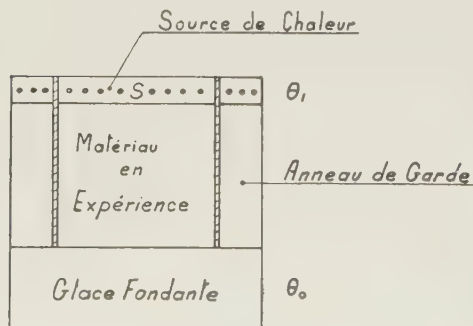


FIG. 8

A la partie inférieure, un thermostat, par exemple un bloc de glace fondante, recevra la chaleur transmise par le cylindre, tout en demeurant à la température fixe θ_0 . Si l'on entoure l'échantillon d'un anneau concentrique de même matière, traversé par un flux tel qu'en chaque point de sa surface intérieure cet anneau ait même température que le point correspondant de la surface extérieure du cylindre, aucun échange de chaleur n'est possible entre le cylindre et l'anneau, et l'isolation est parfaite. Un certain intervalle sera en général laissé entre l'échantillon et l'anneau, car il faut considérer que l'anneau de garde échange de la chaleur avec l'ambiance par sa surface externe, d'où il suit que la quantité de chaleur à fournir par unité de surface et par unité de temps ne peut pas être la même pour l'échantillon et pour la garde. De la même façon on verra que le thermostat inférieur ne reçoit pas le même flux de l'échantillon et de l'anneau. Que l'on mesure le flux qui traverse l'échantillon soit à partir de la source, soit à partir de l'autre thermostat utilisé comme calorimètre, il sera nécessaire d'isoler matériellement la chaleur qui s'échange avec l'échantillon et celle qui s'échange avec l'anneau : diviser le flux total dans le rapport des sections droites serait incorrect. Aussi utilisera-t-on le dispositif d'anneau de garde pour l'un et pour l'autre des thermostats. Comme, pour des raisons évidentes d'homogénéisation de la température, ces appareils sont faits en métal très conducteur, il devient indispensable de séparer par un léger intervalle la partie qui correspond à l'échantillon de celle qui correspond à sa garde. Cet intervalle existera dans tout le dispositif, et il faudra le remplir d'un isolant destiné à paralyser la convection gazeuse dont les méfaits sont toujours à craindre. Si les anneaux de garde sont assez épais, les échanges de chaleur avec l'ambiance n'auront pas de retentissement sensible sur le régime des températures de leur surface interne. En tout cas, s'il devait en résulter quelque effet, l'intervalle isolant jouerait un rôle de tampon qui n'est pas négligeable.

Mais la réalisation de cette sorte de dispositif présente bien des difficultés. Il faut d'abord que le matériau en expérience se prête à l'usinage en anneau cylindrique, ce qui n'est pas toujours le cas; et il faut aussi que les conditions de fonctionnement de la source de chaleur de garde soient telles qu'elle puisse jouer son double rôle, qui est d'une part de servir de garde à la source et d'autre part d'alimenter l'anneau de garde de l'échantillon en tenant compte des pertes latérales. Ce que nous disons de la source sera d'ailleurs entendu du thermostat inférieur s'il est utilisé comme calorimètre.

3° Sources de chaleur.

Dans les méthodes de régime permanent la chaleur s'écoule, à travers l'échantillon, d'un thermostat S_1 , à la température θ_1 , jusqu'à un autre thermostat S_2 , à la température θ_2 . Supposons $\theta_1 > \theta_2$. C'est alors le thermostat S_1 qui est la source de chaleur. Dans les expériences modernes cette source emprunte le plus généralement son énergie à l'effet Joule. Mais on trouve néanmoins quelques dispositifs où l'énergie est fournie par un fluide en circulation, par exemple la vapeur d'eau. Nous nous bornerons à considérer quelques points plus délicats relatifs au fonctionnement des

chauffoirs en général, en prenant pour exemple le cas des dispositifs électriques.

La constitution d'un chauffoir électrique est des plus simples : un fil résistant est bobiné autour d'un support isolant à l'intérieur d'un évidement pratiqué dans un plateau de métal thermiquement très conducteur et d'une épaisseur en général faible. L'enroulement doit être tel que l'énergie apportée par le courant électrique soit répartie aussi uniformément que possible dans l'appareil. La grande conductivité thermique du plateau permettra d'assurer encore plus parfaitement cette uniformité.

a) Effets de bord.

Lorsque la source de chaleur sert de point de départ à la mesure du flux qui traverse l'échantillon, les échanges de chaleur par la périphérie doivent être ou complètement paralysés, c'est le rôle des anneaux de garde, ou rendus négligeables, c'est le cas des chauffoirs de très faible épaisseur, ou enfin susceptibles de mesure. Les chauffoirs de très faible épaisseur sont de construction délicate. M. Vernotte [6] conseille d'utiliser comme résistor un ruban découpé dans une très mince feuille de métal. Ce ruban est conservé entre deux feuilles de mica et l'épaisseur totale peut être de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres. Pour l'étude des matériaux peu conducteurs cependant, il y a lieu de craindre, si les intervalles entre les différentes bandes de ruban ne sont pas extrêmement étroits et constants, que l'uniformité de la température laisse à désirer. C'est pourquoi la réalisation de ces appareils demande un soin extrême.

Si l'on veut enfin pouvoir mesurer l'énergie distraite par échange périphérique, il est souhaitable de ne tolérer cet échange que par rayonnement, la convection et la conduction faisant intervenir en général des paramètres incertains. La tranche du chauffoir est alors polie, pour diminuer le pouvoir émissif, et l'appareil est entièrement placé dans le vide [9].

b) Constance de la puissance et de la température.

La puissance débitée dans l'échantillon sous forme thermique par le chauffoir est liée à sa température par l'équation du régime permanent. Il s'ensuit que, si ce régime est parfaitement réalisé, la température de la source est parfaitement fixe et son débit dans l'échantillon parfaitement constant. Mais il ne faut pas oublier que le chauffoir ne débite pas uniquement dans l'échantillon mais aussi dans l'ambiance, par la tranche, et dans certains cas par son autre surface. Il s'ensuit que toute variation des conditions extérieures entraînera une variation du débit total de chaleur, sans indiquer nécessairement une variation de la température. Il y a donc lieu de se demander si la permanence du régime sera mieux assurée en fournissant à la source une puissance parfaitement constante, auquel cas la température risque de ne l'être pas, ou en stabilisant parfaitement la température au moyen d'un dispositif thermostatique, ce qui ne peut se faire qu'aux dépens de la constance de la puissance.

Si l'on dispose d'un appareil thermostatique assez sensible pour que les fluctuations de la température qu'il règle soient inférieures aux erreurs de mesure de l'appa-

reil thermométrique et si la mesure du flux ne se fait pas à partir de la source, il semble qu'il n'y ait pas lieu d'hésiter à employer cette régulation. Dans les autres cas la réponse est douteuse. Quoi qu'il en soit, il est toujours nécessaire que le générateur électrique qui alimente le chauffoir soit parfaitement stable. C'est pourquoi on utilise en général des batteries d'accumulateurs conjugués en montages stabilisateurs, montages dont il existe de nombreux types. Le résistor du chauffoir sera donc alimenté en courant continu. Dans ces conditions, s'il y a lieu de mesurer la puissance de la source, on pourra atteindre une haute précision. Mais il faut se méfier des dérivations possibles du courant de chauffage dans le circuit des couples thermo-électriques. Quelles que soient les précautions d'isolement électrique on est toujours à la merci de telles dérivations. Les courants ainsi dérivés viennent troubler, si l'on n'y prend garde, la mesure des températures. Le chauffage en courant alternatif éviterait cet inconvénient, mais les dispositifs stabilisateurs sont plus délicats et les mesures moins précises.

Les méthodes de régime permanent que nous venons de passer en revue présentent en somme assez peu de variété; elles sont d'autre part loin d'offrir le caractère de simplicité qu'on pouvait attendre de l'équation qui les régit, et leur mise en œuvre est longue et hérissée de difficultés. Certains auteurs les ont critiquées d'une façon assez sévère et considèrent qu'on ne doit les utiliser que contraint et forcé [6]. Ils les réservent au cas des matériaux non homogènes, pour lesquels on ne peut songer à utiliser le régime variable. Mais il n'en reste pas moins que l'interprétation des résultats est toujours plus facile en régime permanent et la critique des échecs plus sûre. De sorte que l'idéal consiste peut-être à mettre au point des méthodes de régime variable rapides et commodas au point de vue expérimental et à confronter leurs résultats avec ceux de la méthode de régime permanent : si les résultats sont en accord ils acquièrent alors une valeur exceptionnelle, tandis que s'ils divergent, cela doit conduire à une révision complète des expériences.

IV. — GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE RÉGIME PERMANENT (CYLINDRE CREUX).

Si nous considérons maintenant un matériau taillé en forme de cylindre creux, de rayons R_1 et R_2 , et de longueur l , chauffé suivant son axe par une source quelconque et muni d'anneaux de garde à chaque extrémité (fig. 9), on pourra admettre, quand le régime permanent sera établi, que le flux de chaleur est uniquement radial et qu'il y a symétrie de révolution autour de l'axe du cylindre. Dans ce cas, l'équation

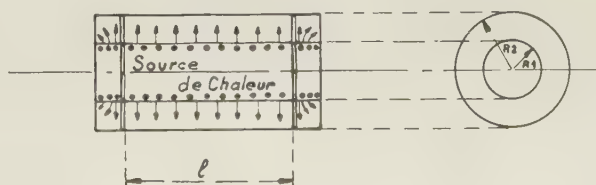


FIG. 9

du régime permanent s'écrit, en fonction de la distance r qui sépare de l'axe un point quelconque de l'échantillon, sous la forme :

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0.$$

L'intégrale de cette équation est

$$\theta = A \operatorname{Log} r + B.$$

Soient θ_1 la température constante de la face interne du cylindre, θ_2 la température constante de la face externe, R_1 et R_2 les rayons correspondants. Alors :

$$\theta_1 = A \operatorname{Log} R_1 + B$$

$$\theta_2 = A \operatorname{Log} R_2 + B, \text{ d'où } A = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\operatorname{Log} \frac{R_1}{R_2}}.$$

Le gradient de température sur la face externe sera donc :

$$\left(\frac{d\theta}{dr} \right)_{R_2} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{R_2 \operatorname{Log} \frac{R_1}{R_2}}.$$

Le flux de chaleur Φ traversant l'échantillon s'exprime, à la surface externe, en fonction de la conductivité λ par :

$$\Phi = \frac{Q}{t} = \lambda \cdot 2 \pi R_2 l \left(\frac{d\theta}{dr} \right)_{R_2} = 2 \pi l \frac{\theta_1 - \theta_2}{\operatorname{Log} \frac{R_1}{R_2}}.$$

On voit qu'il suffira, encore ici, de mesurer un flux et une différence de température pour atteindre la conductivité. Les mêmes précautions que dans la méthode du mur seront à observer pour assurer la canalisation de la chaleur. Les expériences de Seemann [13] sont un exemple d'application de ce procédé aux matières vitreuses. Il est également mis en œuvre au Laboratoire d'Essais du Conservatoire des Arts et Métiers [10].

CHAPITRE II

MÉTHODE DE RÉGIME PERMANENT APPLIQUÉE AU VERRE

Malgré le défaut de variété que nous avons signalé dans les méthodes de régime permanent, il demeure une certaine liberté de choix dans les dispositifs et l'originalité d'une recherche réside plus dans les détails de mise en œuvre des principes généraux que dans ces principes eux-mêmes. Le verre étant une substance dont l'usinage est mal commode et très coûteux, nous avons d'abord cherché à restreindre cet usinage au strict minimum. Cela nous a conduit à abandonner l'idée de mesurer le flux de chaleur à partir de la source. En effet, nous avons rappelé que cette mesure implique en général l'emploi de deux échantillons au lieu d'un. On n'évite ce deuxième échantillon qu'à condition d'opérer dans le vide, ce qui présente d'autres inconvénients. Reste alors le choix entre la méthode de comparaison et la méthode du calorimètre : il nous a semblé que la deuxième, bien que beaucoup plus délicate, devait conduire à une meilleure précision. En effet, la méthode de comparaison, ainsi que nous l'avons vu, exige la détermination préalable de la conductivité du matériau intermédiaire. Comme, pour des raisons où interviennent essentiellement les couches de passage, il est souhaitable que ce matériau ait une conductivité du même ordre de grandeur que celle qu'on veut déterminer, on est amené à utiliser des résultats antérieurs dont la précision est incertaine, ou à déterminer soi-même, par une mesure absolue, le coefficient en question. Il paraît donc plus avantageux de mettre en œuvre directement une méthode absolue. C'est à quoi nous nous sommes résolu. Nous avons choisi d'utiliser le calorimètre à glace. Depuis les expériences de Bunsen [14], son fonctionnement est bien connu. En micro-calorimétrie on lui fait quelques reproches [15], mais il ne semble pas que cela restreigne son usage en macro-calorimétrie.

Nous allons d'abord décrire le dispositif que nous avons réalisé et mis en œuvre en définitive. Il a en réalité beaucoup évolué au cours de nos travaux : certaines dispositions que nous avons d'abord cru

parfaites se sont montrées à l'usage, ou inaptes ou mal pratiques. Nous signalerons cependant celles d'entre elles qui nous paraissent avoir dû leur échec à une mauvaise réalisation plutôt qu'à leur conception.

I. — DESCRIPTION DU DISPOSITIF

Le schéma d'ensemble est représenté par la *figure 10*.

On y distingue en E l'échantillon dont on veut déterminer la conductivité, en S le chauffoir électrique, en C et G le calorimètre de mesure et son enceinte de garde, en D un tube de Dewar dont la nécessité s'est imposée à la suite de nos premiers essais.

L'échantillon est un disque du verre à étudier,

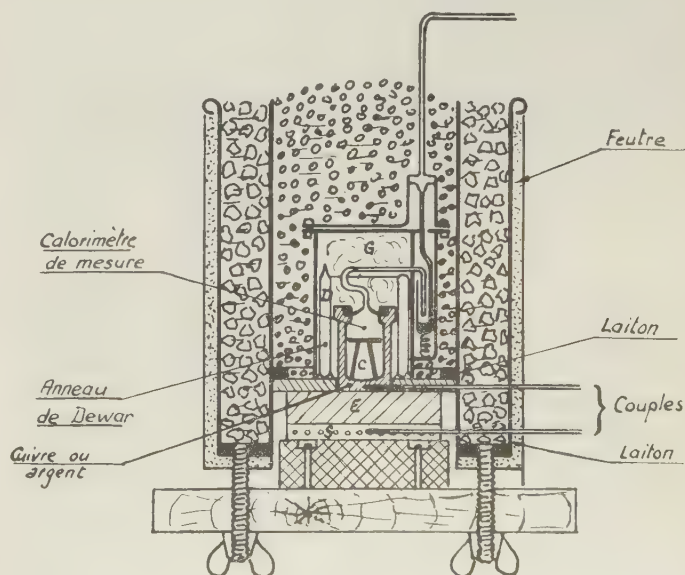


FIG. 10

d'épaisseur variant, suivant les cas, de quelques millimètres à quelques centimètres, et de diamètre environ 12 cm. Les faces sont planes et parallèles, et optiquement dressées.

Nous allons passer en revue les différents éléments de l'appareil de façon à en expliquer les particularités.

1° Le dispositif calorimétrique.

Ce dispositif comprend le calorimètre proprement dit et ses enceintes de garde.

Le calorimètre est un vase de cuivre électrolytique de 4 cm de diamètre et de 7 cm de hauteur (fig. 11). Il comporte un couvercle de laiton, en forme de dôme

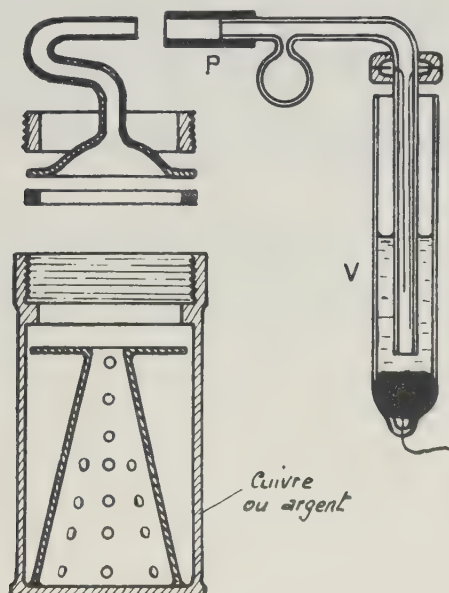


FIG. 11.

muni à son sommet d'un tube de même matière. Le couvercle est susceptible d'être assujéti sur le calorimètre par la pression qu'exerce un anneau fileté, l'étanchéité étant assurée par un joint de caoutchouc.

Primitivement, ce calorimètre n'avait pas de fond. Il était posé sur le verre, et la glace était ainsi directement en contact avec l'échantillon. C'est un dispositif qui serait acceptable si l'appareil pouvait être utilisé la tête en bas, de façon que l'eau soit éliminée par différence de densité au fur et à mesure de la fusion de la glace. Cela diminuait, pour cette face au moins, l'importance de la couche de passage. Mais ce n'est pas commode pour l'enceinte de garde dans laquelle la glace n'est pas un bloc : les manipulations deviennent très difficiles et nous avons dû y renoncer.

Il fallait donc assurer le contact de la glace et du verre d'une façon indirecte. C'est alors que nous avons utilisé un vase fermé, en métal très conducteur, comportant à l'intérieur le dispositif qu'on voit sur la figure :

un cône creux, muni à sa partie supérieure d'un anneau plat, est soudé au fond du vase. Lorsque la glace commence à fondre, elle perd le contact avec le fond du vase, mais elle reste poussée à l'intérieur du cône contre ses flancs, et, à l'extérieur, contre l'anneau plat qui le limite vers le haut. Le cône étant en contact intime avec le vase, et étant constitué du même métal très conducteur, l'ensemble demeure bien à 0° et la fusion de la glace est assurée dès qu'un flux de chaleur pénètre dans l'appareil.

Pour mesurer la quantité de glace fondue, et par conséquent pour obtenir la valeur du flux de chaleur, on raccorde au tube de laiton du couvercle, au moyen d'un caoutchouc, un tube de verre représenté sur la même figure, et ce tube, que nous appellerons l'absorbeur, plonge dans un récipient V contenant de l'eau et du mercure. Suivant le niveau auquel on placera le récipient, l'appareil absorbera soit de l'eau soit du mercure.

Primitivement le tube absorbeur du calorimètre sortait de l'appareil, dans une enceinte de glace fondante, et se terminait par un tube calibré, où l'on pouvait suivre l'avancement du mercure. On a abandonné ce dispositif parce que, vu la quantité relativement grande de glace fondue au cours des expériences qui peuvent comporter, comme on le verra, une longue phase de mise en régime, le tube calibré devait avoir un diamètre assez important et les mesures étaient peu précises.

Dans le dispositif de la figure, le niveau du récipient peut se manœuvrer de l'extérieur au cours de l'expérience. Quand on veut mesurer le flux, on élève le récipient, le tube absorbe du mercure et celui-ci établit des contacts électriques avec des fils de platine soudés dans le verre. Ces contacts commandent un relai, qui actionne le chronographe. Quand la mesure est finie, on abaisse le récipient, le mercure absorbé dans la partie verticale du tube retombe dans le fond du vase, et l'appareil est prêt pour une nouvelle mesure. Naturellement l'absorbeur ne sort jamais de l'eau et aucune rentrée d'air n'est à craindre dans l'appareil. Un piège à mercure P a été prévu, de façon que si, à la suite d'une mesure, on omet d'abaisser le vase V, le mercure qui continuerait à monter ne puisse pénétrer dans l'appareil où il risquerait d'attaquer les brasures et les soudures. La figure 12 montre le fonctionnement du contact. Avant la mesure le vase V est en une position telle que l'absorbeur plonge dans le mercure. Celui-ci monte et vient donner le contact avec le fil de platine inférieur. Le relai fonctionne et déclenche le chronographe, en même temps qu'il fait passer la manette tournante d'une position à l'autre. Ceci libère le relai et permet au poussoir du chronographe de reprendre une position telle que toute nouvelle pression aura pour effet d'arrêter le mouvement. Or le mercure continuant à monter vient bientôt prendre contact avec le fil supérieur. Grâce à la nouvelle position de la manette ce contact commande à nouveau le relai et arrête le chronographe. Connaissant le volume v occupé par le mercure entre les contacts inférieur et supérieur, et lisant sur le chronographe le temps t mis par le calorimètre pour

céder ce volume, on en déduit le flux de chaleur $k \frac{v}{t}$ qui y a pénétré. k est ici le quotient de la différence des

volumes spécifiques de la glace et de l'eau par la chaleur de fusion volumique de la glace.

On conçoit que la mesure du flux puisse être renouvelée aussi souvent que l'on voudra au cours de l'expérience.

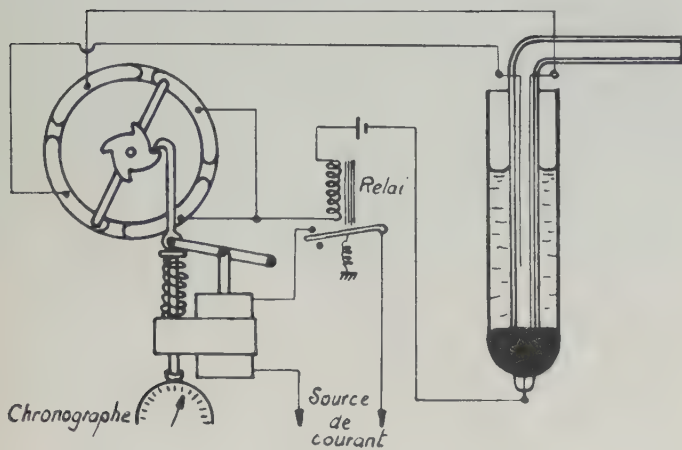


FIG. 12.

rience, de façon que l'on soit à même d'étudier aussi bien la période de mise en régime que la phase du régime permanent.

L'expérience a montré qu'il est souhaitable de remplacer dans le tube l'eau par un liquide organique dense, non conducteur de l'électricité et non miscible à l'eau. L'emploi d'un tel liquide permet d'éviter certains effets d'électrolyse ou de conduction électrique qui peuvent se produire quand l'eau distillée du calorimètre s'est accidentellement trouvée souillée par des traces de matières ionisables. Nous avons utilisé avec succès le tétra-bromure d'acétylène.

Remplissage du calorimètre et congélation.

On commence par remplir le calorimètre en le plongeant dans un vase d'eau distillée, puis on le ferme sous l'eau, au moyen de la bague filetée. Le tube absorbeur et son siège sont remplis de la même façon, et adaptés au calorimètre lui-même au moyen du caoutchouc prévu à cet usage.

Le calorimètre ainsi rempli contient de l'eau pure, mais maintenant en dissolution une certaine quantité de gaz atmosphériques. Pour les éliminer on procède à une ébullition prolongée, de la façon suivante : le calorimètre et un vase accessoire sont simultanément portés sur une plaque chauffante, maintenue à une température supérieure à 100 °C. L'ébullition de l'eau distillée contenue dans les deux appareils se produit simultanément; quand on juge que l'air dissous est parfaitement éliminé, on laisse refroidir l'ensemble et le calorimètre se remplit à nouveau.

On le porte alors dans un mélange réfrigérant (glace et chlorure de sodium). Le couvercle en laiton, moins conducteur que le cuivre, et d'ailleurs partiellement isolé thermiquement par le joint de caoutchouc, est

maintenu hors du bain et se refroidit moins vite que le récipient lui-même : on évite ainsi qu'il ne s'y forme un bouchon de glace. On recueille l'eau qui s'écoule de l'absorbeur au cours de la congélation et on arrête l'opération quand la quantité recueillie atteint une certaine valeur, correspondant à la congélation d'une fraction donnée de la quantité totale d'eau contenue dans l'appareil (les 4/5 par exemple). De cette façon on évite l'éclatement de l'appareil, et on s'assure que sa température n'est pas descendue au-dessous de zéro. D'ailleurs, avant d'utiliser le calorimètre, il sera bon de le maintenir un certain temps dans un bain de glace fondante pour assurer son équilibre à cette température.

Enceintes de garde.

On avait d'abord pensé réaliser une garde suffisante pour le calorimètre de mesure au moyen du dispositif constitué par un vase cylindrique annulaire rempli de glace pilée, dont le fond est en contact avec la partie de l'échantillon qui déborde le calorimètre de mesure. L'échantillon, chauffé par toute sa surface inférieure, est le siège d'un flux perpendiculaire à ses faces dans la partie centrale, tandis que les lignes de courant de chaleur ne sont déformées qu'au voisinage de la périphérie, la partie de l'échantillon qui déborde le calorimètre lui servant ainsi d'anneau de garde. On espérait alors que grâce à l'emploi d'une pompe aspirant l'eau de fusion au contact du fond du vase de garde, et la renvoyant à la surface de la glace pilée, on assurerait à la partie interne du cylindre qui entoure le calorimètre, sinon une température uniforme de 0°, tout au moins un gradient vertical de température analogue à celui qui existe dans le calorimètre lui-même. L'expérience a montré que dans ces conditions la garde n'était pas satisfaisante. On a alors conclu à la nécessité d'un dispositif isolant entre les deux calorimètres, et on l'a constitué par une enveloppe de verre à double paroi, argentée à l'intérieur et parfaitement vidée : cette enveloppe est visible sur la figure 10. Elle est collée à la piceine sur le fond du tube et laisse autour du calorimètre un faible espace annulaire dans lequel la convection est paralysée par quelque isolant pulvérulent. La partie supérieure est également remplie de ouate de verre. Le dispositif d'absorption est, lui aussi, disposé dans cette enceinte de garde, et la communication avec l'extérieur est réduite aux trois fils conducteurs qui assurent la transmission des signaux, et à la commande du mouvement du récipient à mercure. Les trois fils qui sont réunis dans une gaine de caoutchouc, et la commande constituée par un flexible d'appareil photographique, traversent une importante quantité de glace pilée avant de parvenir à l'extérieur, et l'on peut considérer comme négligeable la quantité de chaleur qui pourrait pénétrer dans le calorimètre par cette voie. D'autre part, le courant instantané qui traverse le relai est de l'ordre du milliampère et dans ces conditions il n'y a pas lieu de se préoccuper de l'énergie apportée par effet Joule lors de l'émission des signaux correspondant à une mesure.

Une deuxième enceinte remplie de glace pilée entoure tout le dispositif, comme on peut le voir sur la figure d'ensemble, de façon à limiter la consommation de glace dans l'enceinte de garde et à permettre les expé

riences de longue durée. Un revêtement extérieur de feutre contribue encore à obtenir ce résultat.

Source de chaleur.

Le chauffeoir est constitué par un disque plat évidé, en laiton, fermé par un couvercle de cuivre rouge de 4 mm d'épaisseur. Le fil chauffant est un fil de fer-nickel nu, enroulé sur une plaquette de fibre en lignes parallèles couvrant toute la surface de l'évidement intérieur. Chaque face de la plaquette est isolée électriquement des parties métalliques par des rondelles de mica. Dans le champ du couvercle en cuivre est percé un puits de 2 mm de diamètre atteignant le centre et destiné à recevoir la sonde thermo-électrique.

Cette plaque chauffante est supportée en trois points par des ergots plantés dans le socle de l'appareil. Chaque ergot porte un chapeau en ébonite et c'est par l'intermédiaire de ces chapeaux que le chauffeoir repose sur les ergots. Un disque de liège surmonté d'un disque de feutre se trouve placé entre le socle et le chauffeoir, et cet ensemble est d'une épaisseur telle qu'au repos la face supérieure du feutre dépasse légèrement les chapeaux d'ébonite. De cette façon, quand on exerce entre le socle et l'enceinte de garde la pression destinée à assurer les contacts calorimètre-verre, et verre-chauffeoir, le feutre se trouve comprimé jusqu'à ce que le chauffeoir vienne au contact des chapeaux d'ébonite, et l'isolement de sa face inférieure est obtenu au mieux. Cet isolement est destiné à limiter les pertes de chaleur et à permettre l'établissement d'un régime de température stable, mais il n'intervient pas dans la mesure, qui se fait uniquement au calorimètre.

Pour des raisons que nous avons indiquées, nous avons substitué au courant continu, pour alimenter le chauffeoir, le courant alternatif. Bien que les mesures de flux ne se fassent pas à partir de la source, et que par conséquent nous n'ayons pas à mesurer la puissance électrique mise en jeu, il nous faut cependant, pour assurer un régime permanent, une puissance constante. A cet effet, nous nous sommes fondé sur la constance de la fréquence du secteur, plutôt que sur l'utilisation d'un stabilisateur de tension. Les secteurs contrôlés, comme le secteur parisien, ne présentent en effet que de faibles variations de fréquence. Nous avons alors alimenté le chauffeoir au moyen d'un alternateur entraîné par un moteur synchrone. L'inducteur de l'alternateur est un aimant permanent, comportant six pôles. Le moteur synchrone tourne à 1 500 tr/mn. Le courant d'alimentation du chauffeoir est ainsi un courant alternatif à 75 périodes par seconde. Il est débité dans un circuit dont toutes les caractéristiques sont fixes : les contacts sont soudés ou vissés et les résistances de réglage, quand il y a lieu d'en mettre, ne comporte pas de dispositifs glissants. Elles sont à l'abri des courants d'air et, pour une intensité donnée, leur valeur demeure invariable. En l'absence de toute résistance autre que celle du chauffeoir, la puissance disponible est d'environ 5 W. Si toute la puissance traverse l'échantillon, le calorimètre de mesure, dont la surface est la neuvième partie environ de la surface de l'échantillon, recevrait un flux Φ

$$\Phi = \frac{1}{9} \frac{5}{4.18} = 0,133 \text{ cal/sec.}$$

Ce calorimètre, contenant environ 50 g de glace a, en gros, une capacité de $50 \times 80 = 4\,000$ cal. On peut donc prévoir une durée de fonctionnement de plus de 8 h. Dans ces conditions, même si la mise en régime permanent est longue, la réserve de glace est suffisante.

Mise en régime permanent.

Pour que la mesure ait un sens, il faut que l'on soit assuré qu'au moment où elle a été faite le régime permanent était établi. Suivant la nature de l'échantillon, son épaisseur et les conditions initiales où on l'a placé, la mise en régime est plus ou moins longue, et l'équilibre peut être atteint par valeurs supérieures ou inférieures. Dans le cas qui nous occupe, l'observation de la température à la source chaude ne rend pas compte d'une façon précise de l'étape à laquelle on est parvenu au bout d'un temps déterminé. En effet, si l'on n'utilise aucun régulateur de température au chauffeoir, et si l'on y maintient simplement une puissance électrique constante, la température de la face de l'échantillon qui touche le chauffeoir tend vers sa valeur limite d'une façon asymptotique. L'observation du flux qui pénètre le calorimètre n'est guère plus instructive à cause du caractère également asymptotique de sa variation. En outre les conditions initiales peuvent être telles que la courbe qui représente en fonction du temps la variation de ce flux présente un minimum : bien que ce soit un



FIG. 13.

avantage intéressant, comme nous allons le montrer, encore faut-il que l'on sache l'exploiter convenablement, et qu'on ne se laisse pas tromper jusqu'à confondre cet état stationnaire avec la réalisation du régime permanent. Nous avons, en collaboration avec M. Mayot [16], étudié le régime transitoire dans les conditions approximativement imposées par notre dispositif expérimental. Cette étude a montré qu'il est possible de procéder à la mesure pendant le régime transitoire, avec une précision supérieure à celle qu'on obtiendrait au bout d'une durée considérablement plus longue. Mais, même si l'on n'était pas décidé à profiter de cet

avantage, il serait encore nécessaire de savoir, à une époque donnée, avec quelle précision le quotient du flux par la chute de température aux bornes de l'échantillon conduit à la conductivité vraie. C'est pourquoi nous allons résumer ici l'étude du régime transitoire.

Considérons donc un mur d'épaisseur X (fig. 13), assujéti à recevoir un flux de chaleur constant Φ_X par sa face 2 tandis que sa face 1 est maintenue à une température constante prise pour 0. Soit θ_0 la température initiale homogène de la substance qui constitue le mur, λ sa conductivité, a sa diffusivité. Lorsque le régime permanent sera rétabli, la température entre les deux faces sera linéaire entre 0° pour la face 1 et θ_m pour la face 2. Nous prendrons comme paramètre résumant les conditions initiales et superficielles :

$\alpha = \theta_0/\theta_m$; on voit immédiatement que $\Phi_X = \lambda \frac{\theta_m}{X}$ et que par conséquent

$$\alpha = \frac{\lambda \theta_0}{\Phi_X X}.$$

Suivant les valeurs de ce paramètre on peut envisager trois cas typiques.

1^o $\alpha = 0$. La température initiale θ_0 est égale à la température à laquelle est maintenue la face 1. On voit facilement alors que la courbe de température dans l'échantillon se déforme progressivement depuis la droite horizontale Ox (fig. 14 a) jusqu'à la droite inclinée $O\theta_m$ en passant par les courbes A, B, C...

2^o $\alpha = 1$. La température initiale θ_0 est égale à la température θ_m à laquelle se stabilisera finalement

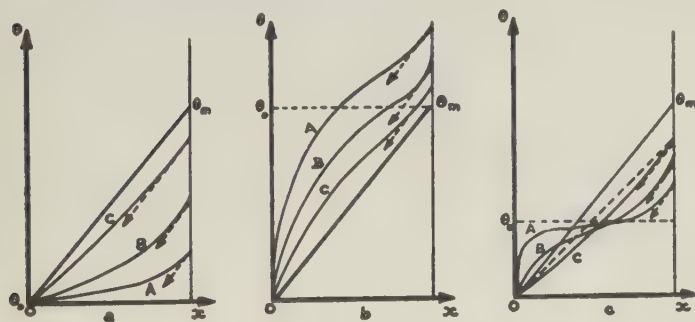


FIG. 14.

la face 2. La figure 14 b indique l'évolution de la température dans l'échantillon.

3^o $0 < \alpha < 1$. Le calcul montre, ainsi que nous le verrons, que ce cas doit être divisé : il existe une valeur de α (c'est exactement $\frac{2}{\pi}$) au-dessous de laquelle la pente de la tangente à l'origine de la courbe de température est susceptible de passer par un minimum à un instant donné; à un instant antérieur assez voisin de celui-là, il se trouve que la tangente à l'origine recoupe la courbe de température à l'abscisse de la face 2 (fig. 14 c). Si à cette époque on divise le flux au calorimètre par la chute de température aux bornes de l'échantillon, on trouvera le même quotient que si l'on

avait fait cette opération durant le régime permanent : on en déduira donc alors la vraie valeur de la conductivité.

Si α est compris entre $\frac{2}{\pi}$ et 1, la pente de la tangente ne passe plus par un minimum, et le cas ne présente aucun intérêt.

Équation du régime transitoire.

Si l'on associe à l'équation générale de la conduction celles qui traduisent les conditions aux limites et la condition initiale on obtient le système :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (1) \text{ équation générale}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x}(X, t) = \frac{1}{\lambda} \Phi_X \quad (2) \left\{ \begin{array}{l} \text{conditions aux limites} \\ \theta(0, t) = 0 \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\theta(x, 0) = \theta_0 \quad (4) \text{ condition initiale}$$

On peut en chercher la solution sous forme d'un développement en série de Fourrier. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \theta(x, t) = \frac{\Phi_X}{\lambda} & \left[x + \alpha X \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k-1} \exp \left[-\frac{(2k-1)^2 \pi^2 \mathcal{F}}{4} \right] \right. \\ & \left. \sin(2k-1) \frac{\pi x}{2X} - X \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{\pi^2 (2k-1)^2} \exp \left[-\frac{(2k-1)^2 \pi^2 \mathcal{F}}{4} \right] \sin(2k-1) \frac{\pi x}{2X} \right] \end{aligned}$$

et par dérivation :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial x}(x, t) = \frac{\Phi_X}{\lambda} & \left[1 + 2\alpha \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2k-1)^2 \pi^2 \mathcal{F}}{4} \right] \cos(2k-1) \frac{\pi x}{2X} \right. \\ & \left. - \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{(2k-1)} \exp \left[-\frac{(2k-1)^2 \pi^2 \mathcal{F}}{4} \right] \cos(2k-1) \frac{\pi x}{2X} \right]. \end{aligned}$$

Dans ces équations nous avons représenté, suivant l'usage, le nombre sans dimensions $\frac{at}{X^2}$ par le symbole $\mathcal{F}$, initiale du nom de Fourier. Pour alléger nous ferons maintenant rentrer sous un même symbole le coefficient numérique $\frac{\pi^2}{4}$, de sorte que nous poserons $\frac{\pi^2}{4} \mathcal{F} = f$. On écrira alors sous la forme suivante les expressions de la température θ_X sur la face 2 (chauffoir) et du flux Φ_0 sur la face 1 (calorimètre) :

$$\begin{aligned} \theta_X = \frac{X \Phi_X}{\lambda} & \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \left[e^{-f} + \frac{1}{9} e^{-9f} + \frac{1}{25} e^{-25f} + \dots \right] \right. \\ & \left. + \alpha \frac{4}{\pi} \left[e^{-f} - \frac{1}{3} e^{-9f} + \frac{1}{5} e^{-25f} - \dots \right] \right] \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Phi_o &= \lambda \frac{\partial \theta}{\partial x}(o, t) \\ &= \Phi_X \left[1 - \frac{4}{\pi} \left[e^{-f} - \frac{1}{3} e^{-9f} + \frac{1}{5} e^{-25f} - \dots \right] \right. \\ &\quad \left. + 2\alpha [e^{-f} + e^{-9f} + e^{-25f} + \dots] \right] \quad (6)\end{aligned}$$

En posant encore

$$\begin{aligned}1 - \frac{4}{\pi} \left[e^{-f} - \frac{1}{3} e^{-9f} + \frac{1}{5} e^{-25f} + \dots \right] &= v_1, \\ 1 - \frac{8}{\pi^2} \left[e^{-f} + \frac{1}{9} e^{-9f} + \dots \right] &= u_1\end{aligned}$$

et

$$2[e^{-f} + e^{-9f} + e^{-25f} + \dots] = v_2, \quad (1 - v_1) = u_2,$$

on obtient finalement :

$$\begin{cases} \frac{\theta_X}{\theta_m} = u_1 + \alpha u_2 \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} \frac{\Phi_o}{\Phi_X} = v_1 + \alpha v_2 \end{cases} \quad (8)$$

équations qui donnent respectivement la température de la face chauffée et le flux Φ_o au calorimètre. Pour construire le réseau des courbes correspondantes, α étant le paramètre, et pour déterminer l'instant où le flux est minimum et l'instant où la tangente à l'origine passe par le point d'abscisse X de la courbe de température, il faut dresser les tables des fonctions $u_1 + \alpha u_2$ et $v_1 + \alpha v_2$. Elles ont été calculées avec six décimales exactes et ont été reproduites ici en annexe (tables B_I et B_{II}) à la suite de la table A des sommes d'exponentielles. On observe sur les courbes l'existence d'un minimum pour le flux à l'origine (fig. 15, courbes

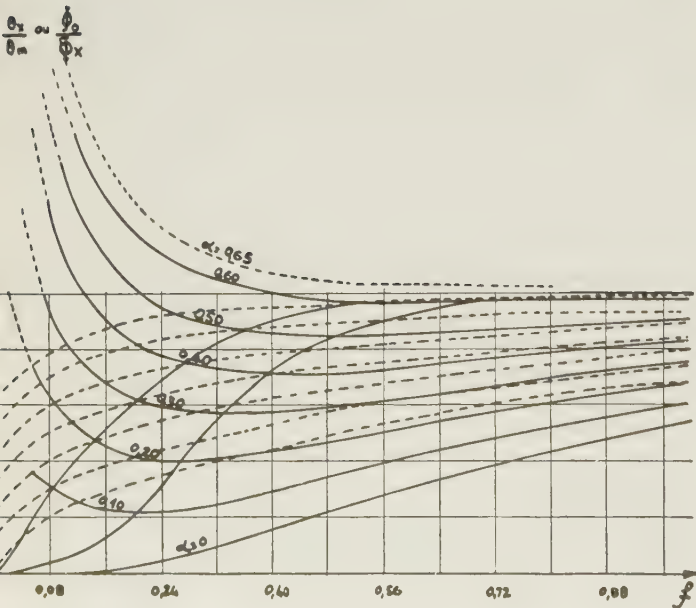


FIG. 15.

en traits pleins) mais la condition précise de cette existence et la position des minima demandent le concours du calcul.

Quant à l'existence il suffit, pour l'établir, de montrer que la variation de $\frac{\partial \theta}{\partial x}(o, t)$ n'a pas le même sens au début et à la fin de l'intervalle de 0 à l'infini. Or, pour les t nuls, donc pour les f nuls, les équations (6) et (8) nous donnent :

$$\begin{aligned}\frac{\lambda}{\Phi_X} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}(0,0) &= v_1 + \alpha v_2 \\ &= 1 - \frac{4}{\pi} \left[1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \dots \right] + 2\alpha [1 + 1 + 1 + \dots].\end{aligned}$$

La série comprise dans les premiers crochets ayant pour somme $\frac{\pi}{4}$, on voit que le flux à l'origine à l'instant zéro est infini. Au début de l'intervalle il ne peut donc être qu'une fonction décroissante de la durée (physiquement, l'interprétation est immédiate).

D'autre part, pour les durées très grandes (f très grand), l'expression du flux se réduit de façon telle que :

$$\begin{aligned}\frac{\lambda}{\Phi_X} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial x}(o, t) &= 1 - \frac{4}{\pi} e^{-f} + 2\alpha e^{-f} \\ &= 1 + 2e^{-f} \left(\alpha - \frac{2}{\pi} \right).\end{aligned}$$

Cette fonction est croissante à condition que $\alpha < \frac{2}{\pi}$.

Autrement dit le flux présente un minimum en fonction du temps à la condition que la température initiale θ_o du mur soit telle que :

$$\theta_o < \frac{2 X \Phi_X}{\pi \lambda}.$$

Reste à déterminer la position du minimum. Calculons

donc $\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \theta}{\partial x}(o, t) \right] :$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \theta}{\partial x}(o, t) \right] &= \\ \frac{\Phi_X}{\lambda} \cdot \frac{\pi^2 a}{4 X^2} &\left[\frac{4}{\pi} [e^{-f} - 3 e^{-9f} + 5 e^{-25f} - \dots] \right. \\ &\quad \left. - 2\alpha [e^{-f} + 3 e^{-9f} + 5 e^{-25f} + \dots] \right].\end{aligned}$$

Cette dérivée s'annule en changeant de signe pour

$$\alpha = \frac{2 e^{-f} - 3 e^{-9f} + 5 e^{-25f} - \dots}{\pi e^{-f} + 9 e^{-9f} + 25 e^{-25f} + \dots}.$$

La courbe représentant la fonction $\alpha = h(f)$ a été tracée en traits pleins sur la figure 16 : pour chaque valeur de α elle donne l'époque du minimum à l'aide de la formule $t = \frac{4 X^2 f}{\pi^2 a}$.

Époque de la mesure. Si l'on fait à un instant quelconque t l'évaluation du flux au calorimètre Φ_o et celle de la différence de température θ_X aux bornes de

l'échantillon, le quotient $\frac{X \Phi_o}{\theta_X}$ est une valeur plus ou moins approchée de la conductivité. Représentons cette valeur par $\lambda_{app.}$, tandis que la conductivité vraie sera

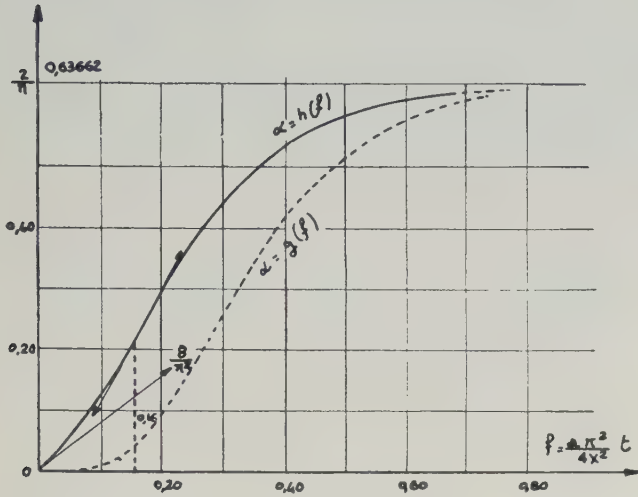


FIG. 16.

représentée par la lettre λ sans indice. Les équations (5), (6), (7) et (8) permettent d'écrire :

$$\lambda_{app.} = \frac{X \Phi_o}{\theta_X} = \frac{X \Phi_X (\nu_1 + \alpha \nu_2)}{X \Phi_X \cdot \frac{1}{\lambda} (u_1 + \alpha u_2)},$$

soit :

$$\frac{\lambda_{app.}}{\lambda} = \frac{\nu_1 + \alpha \nu_2}{u_1 + \alpha u_2}.$$

Pour que la mesure soit correcte il faut donc que ce rapport soit égal à l'unité, c'est-à-dire que α soit tel que :

$$\alpha = \frac{u_1 - \nu_1}{\nu_2 - u_2}.$$

Cela exprime une deuxième relation entre α et f , $\alpha = g(f)$, dont la courbe représentative a été tracée en pointillé sur la figure 16 : pour chaque valeur de α elle donne l'époque à laquelle la mesure est correcte, bien que le régime permanent ne soit pas établi. Les deux courbes de cette figure ont été construites à l'aide des tables C et D reproduites également en annexe.

L'observation des courbes suggère l'idée d'un certain parallélisme entre les courbes $\alpha = h(f)$ et $\alpha = g(f)$: il semble à première vue que la distance horizontale des deux courbes soit à peu près constante. Nous avons cherché, au moyen des tables, à vérifier cette apparence ; le tableau ci-dessous donne le résultat de la comparaison (f_m représente le f du minimum, f_z celui pour lequel la mesure conduirait au résultat correct) :

α	f_m	f_z	$f_m - f_z$
0,62	0,763919	0,639786	0,124133
0,60	0,662113	0,538049	0,124064
0,50	0,481158	0,357199	0,123959
0,40	0,393805	0,269956	0,123849
0,30	0,327754	0,204263	0,123491
0,20	0,268306	0,145174	0,123132

On voit qu'à une variation de 70 % sur α correspond une variation inférieure à 1 % sur la différence $f_m - f_z$. Cela doit permettre la détermination expérimentale de l'instant où la mesure est correcte : on procédera de la façon suivante. On prolonge la mesure du flux au calorimètre jusqu'à ce qu'on ait constaté avec certitude l'existence du minimum. On repère aussi exactement que possible l'époque t_1 où il a eu lieu et l'on effectue

le quotient de la valeur $\frac{\Phi_1}{\theta_1}$ de ce flux par la différence de température qui régnait alors aux bornes de l'échantillon : on obtient une valeur approchée de la conductivité par la formule

$$\lambda_1 = \frac{X \Phi_1}{\theta_1}.$$

L'approximation n'est en général pas bonne, comme le montre le tableau suivant (noter que λ_1 est toujours estimée par défaut, ce qui se conçoit aisément à la seule inspection de la figure 15) :

α	f_m	$\frac{\lambda_1}{\lambda}$	$\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$
0,624107	0,80	0,9976	0,0026
0,609285	0,70	0,9960	0,004
0,578080	0,60	0,979	0,021
0,516445	0,50	0,965	0,036
0,408452	0,40	0,900	0,111
0,253792	0,30	0,793	0,261
0,169283	0,25	0,680	0,47

Pour les valeurs inférieures de α , la mesure serait même franchement fautive : mais il ne s'agit nullement de s'en contenter ; cette évaluation intermédiaire est seulement destinée à fournir le point de départ des corrections. Si nous connaissons la chaleur spécifique volumique de la substance (nous avons eu l'occasion de dire que cette grandeur est d'un accès facile), on déduit de la valeur d'essai h_1 une estimation a_1 de la diffusivité :

$$a_1 = \frac{\lambda_1}{c \rho}.$$

Substituons a_1 , dans l'expression de f_m

$$f_m = \frac{\pi^2 a_1 t_1}{4 X^2}$$

et utilisons le parallélisme des courbes $h(f)$ et $g(f)$:

$$f_{\varphi} = f_m - 0,1235$$

qui s'écrit, en temps réel :

$$t_{\varphi} = t_1 - 0,1235 \frac{4 X^2}{\pi^2 a} \quad (9)$$

Si a était connu sans erreur, t_{φ} serait alors l'instant exact où il faut faire la mesure. Mais nous ne connaissons de a que la valeur approchée a_1 . L'application de la formule (9) nous conduira donc à une valeur t_2

$$t_2 = t_1 - 0,1235 \frac{4 X^2}{\pi^2 a_1}$$

inférieure à la valeur vraie t_{φ} . Néanmoins, les tables montrent que la mesure exécutée à l'époque t_2 est plus précise que celle qu'on avait effectuée à l'époque du minimum. On en tirera une valeur de la conductivité λ_2 et de la diffusivité a_2 (approchées par excès). Cette dernière permettra d'obtenir une nouvelle valeur approchée de t_{φ} par défaut :

$$t_3 = t_1 - 0,1235 \frac{4 X^2}{\pi^2 a_2}$$

On fera alors une nouvelle évaluation de la conductivité à l'époque t_3 et on en déduira une diffusivité a_3 (par excès), etc. Les valeurs successives que l'on obtient ainsi pour λ sont de plus en plus approchées et l'on peut atteindre l'approximation souhaitée (fig. 17).

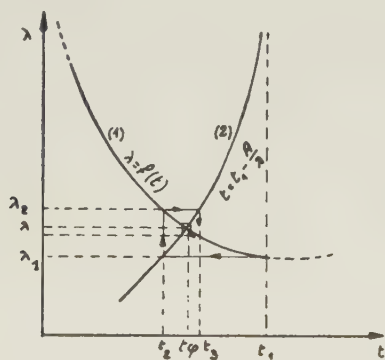


FIG. 17.

$$\text{On a posé } A = 0,1235 \frac{4 X^2 c \rho}{\pi^2}$$

La caractéristique de la suite des nombres est qu'elle procède par valeurs alternativement supérieures et inférieures à la limite vers laquelle elle tend. Si l'on constatait une anomalie dans cette alternance, cela signifierait que l'on a fait une grave erreur sur l'estimation de l'époque du minimum.

Quant au choix de la valeur de α qui permet la meilleure précision dans le minimum de temps, il est gouverné à la fois par des considérations d'ordre théorique et par des circonstances expérimentales. Il va de soi que l'époque du minimum sera connue avec d'autant

plus de précision que ce minimum sera plus pointu : ceci nous fera pencher pour le choix d'un α assez petit et cette tendance sera d'autant plus forte qu'on abrège ainsi la durée des mesures.

Il est visible que la conductivité d'essai λ_1 sera alors très éloignée de la valeur vraie, ce qui conduira à appliquer la méthode d'approximation successive un plus grand nombre de fois : ce n'est pas un grave inconvénient, si les points des courbes expérimentales sont assez rapprochées et l'on pourrait opter, par exemple, pour une valeur de α de 0,30. Mais il ne faut pas oublier que, d'après la relation

$$\alpha = \frac{\lambda \theta_0}{X \Phi_X},$$

le choix de α impose celui de θ_0 et de Φ_X . Il faut donc adopter pour α une valeur telle que la température initiale θ_0 de l'échantillon et le flux constant Φ_X fourni par la source soient compatibles avec des conditions expérimentales réalisables. En fait on ne sera maître que de Φ_X , car il est éminemment souhaitable que la température initiale soit justement la température ambiante : ainsi on n'aura pas besoin d'utiliser un thermostat spécial pour mettre l'échantillon en état. La détermination de Φ_X est elle-même restreinte parce qu'elle retentit sur l'écart de la température aux bornes θ_m , c'est-à-dire finalement sur la zone de température où sera mesurée la conductivité. On voit qu'il faudra se laisser guider par les circonstances. Mais de toute façon, même si l'on est conduit à choisir une valeur de α assez grande, on pourra toujours arrêter l'expérience à partir de l'apparition du minimum, ce qui donne un critère de fin de mesure facile à interpréter. Cette conclusion justifierait à elle seule cette étude du régime transitoire.

Réalisation expérimentale de la constance du flux.

Pour que la théorie précédente soit valable, il faut assurer un flux constant à travers la face qui se trouve en contact avec la source de chaleur. Le dispositif à deux plaques dont on a déjà fait mention serait évidemment utilisable ici, mais il exige le travail d'un deuxième échantillon de verre, et met en jeu deux nouvelles couches de passage. Aussi a-t-il paru plus commode de faire appel à un dispositif de garde,

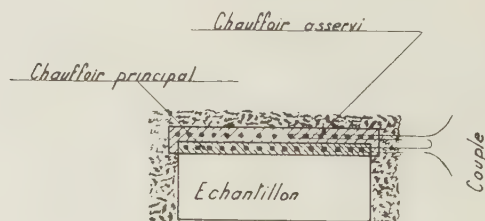


FIG. 18.

constitué par un chauffeur auxiliaire (fig. 18), dont l'alimentation est contrôlée de façon que sa température soit constamment égale à celle du chauffeur principal. A cet effet, les deux soudures d'un couple thermo-

électrique sont placées respectivement dans un puits foré jusqu'au centre des chauffoirs. Ce couple est installé aux bornes d'un galvanomètre à miroir dont le spot attaque une cellule photo-électrique. Après amplification, les variations du courant qui traverse la cellule commandent par tout ou rien l'alimentation du chauffoir de garde : sa température demeure ainsi asservie à celle du chauffoir principal et tout écoulement de chaleur est paralysé par cette voie. Le flux de chaleur transmis à l'échantillon correspond donc intégralement à l'énergie fournie par la source, laquelle est constante, comme nous l'avons montré.

2° Le dispositif thermométrique.

La mesure des températures se fait naturellement par couples thermo-électriques. Ils s'agit ici de connaître la différence de température qui règne aux bornes de l'échantillon. Malgré l'inconvénient des couches de passage, nous nous sommes finalement résolu à placer les soudures dans des puits forés respectivement dans le chauffoir et dans le calorimètre : ces deux appareils étant en cuivre électrolytique, on peut compter sur l'homogénéité de leur température; mais il est bien évident que cette température n'est pas exactement celle des faces de l'échantillon, malgré le soin extrême que l'on a pris de dresser les surfaces et d'interposer entre elles une très mince couche de glycérine.

On avait cru, primitivement, que l'on pourrait éliminer ces couches de passage en argentant les faces de l'échantillon de verre, et en utilisant cette argenture comme métal intermédiaire des soudures des couples, conformément au schéma de la figure 19. Il nous est

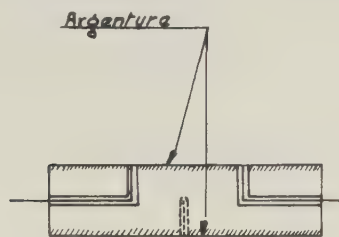


FIG. 19.

apparu ensuite que non seulement le coût de l'usinage condamnait le procédé quand il s'agit de plusieurs mesures successives, mais encore que l'influence sur les courants de chaleur des canaux creusés dans la matière était assez importante pour perturber le phénomène. En outre, on s'est heurté à des difficultés considérables dans l'argenture des extrémités des fils des couples, dans le cimentage de ces fils, etc. On s'est donc contenté de minimiser l'effet de passage en opérant sur des échantillons assez épais, aussi souvent que cela a été possible.

Bien que ce soit incompatible avec un enregistrement de précision, nous avons utilisé la méthode potentiométrique pour mesurer les forces électromotrices de nos couples, et nous avons mis en œuvre le procédé d'Hausrath [18]. Nous allons rappeler ce dispositif

et préciser les conditions dans lesquelles nous l'avons employé.

Potentiomètre d'Hausrath.

Le montage particulier d'Hausrath est caractérisé par le fait que la pile-étalon est utilisée directement pour fournir le courant potentiométrique : de cette façon on évite tout dispositif de forage, mais cela exige, par contre, que l'on prenne des précautions particulières pour éviter la polarisation de la pile.

On peut voir sur la figure 20 que la résistance de mesure R et la résistance étalon r sont shuntées par

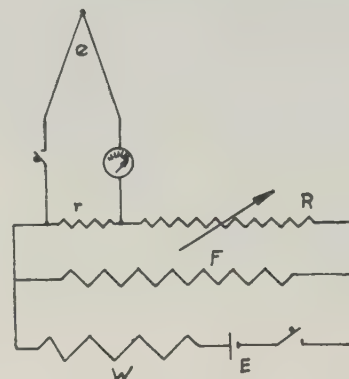


FIG. 20.

une résistance fixe F , dont le rôle est d'augmenter l'étendue de mesure sans diminuer proportionnellement la sensibilité.

Pour tirer le meilleur parti de ce montage, dont la réalisation avec des boîtes de résistances standard est simple, puisqu'il n'y a pas lieu de prévoir de contact glissant, nous avons discuté ses conditions d'emploi de la façon suivante. Avec les notations précisées sur la figure 21, les équations des circuits dérivés permettent d'écrire, si l'on remarque que F ne figure qu'en dénominateur d'une fonction dont W est le numérateur, ce qui incite à poser :

$$1 + \frac{W}{F} = k$$

$$i' = \frac{E r + e [W + (R + r) k]}{W (g + r) + k (R r + g R + g r)} \quad (1)$$

$$i = \frac{E g + e (W + k R)}{W (g + r) + k (R r + g R + g r)} \quad (2)$$

$$i'' = \frac{E (g + r) + e k r}{W (g + r) + k (R r + g R + g r)} \quad (3)$$

Dans toutes ces équations g représente la résistance de la branche galvanométrique. Pour que la pile étalon, du type non saturé, ne se polarise pas, il faut prendre $W = 50\,000 \, \Omega$ [19]. L'équation (1) montre que le

galvanomètre n'est traversé par aucun courant quand

$$e = \frac{r}{W + k(R + r)} \quad (4)$$

Pour que cet équilibre soit possible, il faut évidemment que pour $R = 0$ on ait $r i \geq e_{\max}$, $e_{\max}$ représentant la f.é.m. maximum à mesurer.

L'équation (2) conduit alors à la condition

$$r \geq \frac{e W}{E - k e_{\max}} = \frac{W}{\frac{E}{e_{\max}} - k}, \text{ avec } k \leq \frac{E}{e_{\max}}.$$

La différence de température que nous avons à

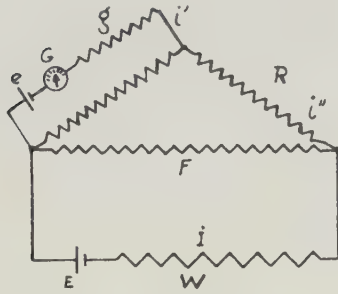


FIG. 21.

mesurer était en général inférieure à 20 °C, ce qui fait pour le couple utilisé (voir ci-dessous), une f.é.m. $e_{\max}$ de l'ordre de 1 300 μ V. On a donc avec la pile étalon $\frac{E}{e} = \frac{10^6}{1333} = 750$, ce qui impose $K \leq 750$, c'est-à-dire $F \geq 67$ ohms.

Pour atteindre la précision de 1/1000 sur la mesure de la température, il faut que le montage permette d'apprécier une variation Δe de e de l'ordre du microvolt. Le galvanomètre utilisé ayant une résistance de 147 ohms, et nécessitant une résistance en série d'au moins 200 ohms pour des raisons d'amortissement, il faut que dans ces conditions le courant qui le traverse, pour une variation de 1 ohm à partir de l'équilibre, soit supérieur ou égal à celui qui, à 2 m (distance maximum de l'échelle), produit une déviation de 1 mm. Ce courant était de $2 \cdot 10^{-9}$ A. Le calcul donne, au signe près :

$$\frac{di'}{de} = \frac{W + k(R + r)}{W(g + r) + k(Rr + Rg + rg)}.$$

Au voisinage de l'équilibre, c'est-à-dire pour $i \simeq 0$, l'expression devient :

$$\frac{di'}{de} = \frac{1}{g + r \left(1 - k \frac{e}{E} \right)}.$$

La sensibilité est donc d'autant plus grande que le terme entre parenthèses est plus petit. On a vu, toutefois, qu'il ne peut être inférieur à W . Voyons quelle

valeur supérieure lui impose la sensibilité désirée. On trouve :

$$r(750 - k) \leq 112500.$$

Associée à la condition précédente, cela conduit à :

$$50000 \leq r(750 - k) \leq 112500.$$

Ces conditions laissent une assez grande latitude pour le choix de r et de k .

Nous voulons, d'autre part, une étendue de mesure de cinq degrés de part et d'autre de 15. C'est-à-dire que pour $R = 0$ on doit avoir $e = 1333 \mu$ V et pour $R = R_m$, $e = 630 \mu$ V. D'où :

$$1333 = 10^6 \frac{r}{5404 + kr}$$

$$630 = 10^6 \frac{r}{5404 + k(R_m + r)}.$$

Ces équations permettent de tirer r et k en fonction de R_m :

$$k^2 - 750k + \frac{418 \cdot 10^5}{R_m} = 0.$$

La réalité des racines impose : $R_m \geq 300$.

La résistance R étant constituée par des boîtes du type déjà indiqué, on a utilisé une boîte de 11 décades de 100, une boîte de 11 décades de 10 et une boîte de 11 décades de 0,1 ohm. Dans ces conditions il est souhaitable qu'à une variation de R de 0,1 ohm corresponde une variation de Δe de 0,63 μ V, c'est-à-dire 1/100 de degré. On a, au signe près :

$$\frac{de}{dR} = \frac{rEk}{[W + k(R + r)]^2}.$$

Si l'on prend pour k la valeur 250, et pour r la valeur 100 qui satisfont à la condition de sensibilité tout en permettant des calculs assez simples, on trouve

$$\frac{de}{dR} = 6,25 \text{ microvolts par ohm,}$$

pour une f.é.m. voisine de 800 μ V (température voisine de 13°).

On s'est donc arrêté aux valeurs suivantes :

$$W = 50000, r = 100, k = 250 = 1 + \frac{W}{F},$$

d'où $F = 200,8$.

Dans ces conditions la formule qui donne e en fonction de R devient :

$$e = \frac{1,0191}{10 \left(\frac{1}{4} R + 0,75 \right)}.$$

A l'aide de cette formule on a dressé la table donnant la température du couple en fonction de la résistance R qui assure l'équilibre.

Étalonnage du couple.

Le couple utilisé était constitué par des fils d'alliage dits B.T.E. et C.T.E. L'étalonnage de ce couple a été conduit de la façon suivante. Au moyen d'un thermomètre différentiel de Robertot au 1/100 de degré, on a évalué la température d'un bain à température constante, réalisé au moyen d'eau à la température du laboratoire isolée dans un vase de Dewar convenablement fermé. Dans ce bain plongeait la soudure chaude du couple, tandis qu'un autre Dewar, contenant de la glace fondante finement concassée, recevait la soudure froide et les contacts C.T.E.-Cu formant les sorties du couple.

Toutes précautions étant prises, comme il est indiqué plus loin, pour éliminer l'effet des f.é.m. parasites pouvant prendre naissance dans la branche galvanométrique, les corrections thermométriques étant effectuées, on a trouvé : $62,9 \mu\text{V}/^\circ$.

Il était souhaitable d'avoir quelques autres points intermédiaires entre zéro et la température ambiante de façon à s'assurer qu'il est parfaitement légitime, dans ce faible intervalle de mesure et à l'approximation du 1/1000 de degré, de confondre la courbe avec une droite. Cela a été vérifié de façon satisfaisante.

Élimination des f.é.m. parasites.

Les f.é.m. d'origine thermique ou autre qui prennent naissance dans la branche galvanométrique ne peuvent être éliminées que par une construction spéciale et très soignée du galvanomètre (galvanomètre tout cuivre), mais elles peuvent être mesurées ou compensées par différentes méthodes (double mesure de Diesselhorst [21], faux zéro de White [22], etc.). Une méthode plus

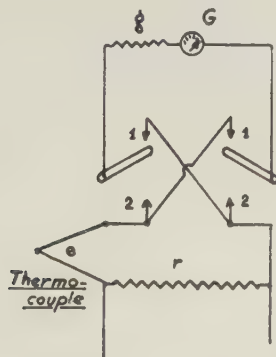


FIG. 22.

rapide et d'un emploi plus commode a été décrite par F. Wenner [23]. Elle consiste à effectuer l'équilibrage du potentiomètre, non pas au zéro mécanique du galvanomètre, mais en une position telle que le spot ne dévie pas si l'on inverse alors les connexions du galvanomètre. La figure 22 montre le montage. La pièce essentielle en est un inverseur dont la construction

demande un soin particulier : il faut en effet que l'inversion puisse se faire quasi instantanément de façon que le galvanomètre ne demeure soit en court-circuit, soit en circuit ouvert qu'un instant extrêmement bref, tel qu'il n'en résulte pour le cadre qu'une impulsion négligeable. On arrive à ce résultat par le dispositif de la figure 23.

Au moyen de vis micrométriques on règle la hauteur

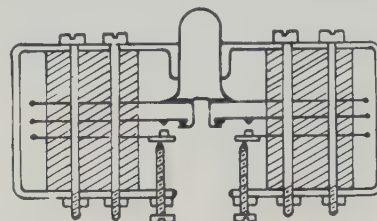


FIG. 23.

des contacts de façon que lorsqu'on appuie sur le bouton de manœuvre, les lames coudées perdent simultanément le contact avec les lames intermédiaires à l'instant même où celles-ci butent sur les contacts inférieurs.

Le principe de la méthode est le suivant : soit d_0 la division de l'échelle galvanométrique correspondant au zéro mécanique, d_1 la division correspondant à la position haute de l'inverseur, d_2 celle correspondant à la position basse; si r est la résistance potentiométrique, i le courant qui la traverse, e la f.é.m. à mesurer et ε la f.é.m. perturbatrice ayant son origine dans le circuit galvanométrique, on peut écrire

$$\text{dans la position haute : } d_1 - d_0 = k(\varepsilon + e - ri) \quad (1)$$

$$\text{dans la position basse : } d_2 - d_0 = k(\varepsilon - e + ri) \quad (2)$$

k étant le nombre de divisions dont se déplace le spot sous l'influence d'une f.é.m. d'une unité.

On tire de là :

$$d_2 - d_1 = 2k(ri - e). \quad (3)$$

Lorsque $d_2 = d_1$, on a donc : $ri = e$.

Les avantages de cette méthode sont qu'elle permet d'éviter l'ajustement du spot sur une division précise de l'échelle; toute lecture est même inutile : il suffit de s'assurer que dans la manœuvre de l'inverseur à une cadence voisine de la période du galvanomètre on n'observe aucune déviation du spot. On voit en outre que grâce au coefficient 2 de la formule (3) la déviation du galvanomètre pour un défaut d'équilibrage du potentiomètre est double de ce qu'elle serait d'un côté ou de l'autre du faux zéro pour ce même défaut.

Pour tirer tout le bénéfice de cette méthode il faut évidemment que l'inverseur lui-même n'introduise pas de f.é.m. parasites : il doit être placé dans une enceinte métallique massive capable d'assurer l'uniformité de la température des contacts. En outre les fils qui en

COMPOSITION DES VERRES SOUMIS AUX EXPÉRIENCES ET COEFFICIENTS DES OXYDES CONSTITUANTS

Oxydes	Facteur de densité	Chaleur spécifique	Résistivité thermique	M. 3384				M. 1951				M. 3177			
				Pourcentage		Capacité calorifique	v/100λ	Pourcentage		Capacité calorifique	v/100 λ	Pourcentage		Capacité calorifique	v/100 λ
				Poids	Vol.			Poids	Vol.			Poids	Vol.		
	ρ	c	1/λ	p	v	p × c		p	v	p × c		p	v	p × c	
SiO ₂	2,30	0,1913	300	66,96	71	12,809	213	41	69,4	7,843	208,2	41,50	70	7,939	210
B ₂ O ₃	2,35	0,2272	370	12,25	12,7	2,783	47	—	—	—	—	—	—	—	—
PbO	10,00	0,0512	1170	—	—	—	—	48,75	18,9	2,496	221	48,85	19	2,501	222
BaO	7,10	0,0673	1185	1,92	0,66	0,129	7,8	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO	3,90	0,1903	880	—	—	—	—	0,70	0,71	0,135	6,25	2,30	2,29	0,438	20,2
MgO	3,90	0,2439	455	—	—	—	—	traces	—	—	—	0,15	0,15	—	6,8
Na ₂ O	2,90	0,2674	1070	9,35	7,84	2,500	83,9	4,30	5,78	0,115	62	1,85	2,48	0,495	26,6
K ₂ O	2,90	0,1860	1340	9,18	7,68	1,707	102,9	3,20	4,28	0,298	57,4	4,40	5,90	0,410	79
Fe ₂ O ₃	3,87	—	655	—	—	—	—	0,10	—	—	—	0,035	—	—	—
Al ₂ O ₃	3,20	0,2074	625	0,34	0,28	0,071	1,8	0,70	0,85	0,145	5,32	0,25	—	0,052	—
SO ₃	—	—	—	—	—	—	—	0,35	—	—	—	0,5	—	—	—
Totaux	—	—	—	100	100,16	19,999	456,4	99,20	99,92	11,030	560,17	99,855	99,82	11,835	564,6

sortent peuvent être blindés par une gaine métallique en contact thermique avec l'enceinte de l'inverseur et celle du potentiomètre.

C'est ce que nous avons réalisé.

La manœuvre du bouton peut se faire à la main; mais on peut aussi le commander automatiquement par un servo-moteur à vitesse lente et réglable, de façon que les inversions se fassent à la période du galvanomètre. Ce procédé est particulièrement commode quand, la température du couple étant stabilisée, comme cela doit être dans une méthode de régime permanent, il n'y a plus qu'à s'assurer qu'elle est fixe : un coup d'œil sur l'échelle, sans lecture, permet de voir si le spot est immobile. Nous avons essayé ce dispositif avec succès dans nos mesures de régime permanent.

II. — LES MESURES.

Les mesures en régime permanent ont été effectuées sur des verres étalons destinés à permettre le contrôle des méthodes de régime variable. Ces verres étaient des verres d'optique choisis de façon à présenter un grand écart de conductivité : l'un est un borosilicate portant le numéro de fonte M. 3384, les autres des flints denses repérés par les numéros M. 1951 et M. 3177. Nous avons fait faire les analyses de ces verres, et nous avons déterminé celles de leurs constantes physiques qui intéressaient notre problème. En outre, la densité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique ont été calculées à partir du principe d'additivité de

Winkelmann [24], en tenant compte des coefficients revus par Alfred Russ [12]. Nous avons consigné ces données dans le tableau ci-dessus.

L'application des formules d'additivité :

$$\rho = \frac{100}{\frac{p_1}{\rho_1} + \frac{p_2}{\rho_2} + \dots + \frac{p_n}{\rho_n}}$$

$$C = \frac{1}{100} (p_1 c_1 + p_2 c_2 + \dots + p_n c_n)$$

et

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{100} \left(\frac{v_1}{\lambda_1} + \frac{v_2}{\lambda_2} + \dots + \frac{v_n}{\lambda_n} \right)$$

permet d'obtenir des valeurs approchées de la masse spécifique ρ de la chaleur spécifique C et de la conductivité λ . On en déduit la diffusivité $\lambda/C\rho$ et le produit $\lambda C\rho$. Les valeurs sont consignées en unités CGS dans le tableau ci-dessous.

À côté des valeurs calculées, nous avons fait figurer les valeurs mesurées de la masse et de la chaleur spécifiques, afin que l'on voie avec quelle précision s'appliquent les lois d'additivité pour ces grandeurs.

La mesure de la conductivité en régime permanent a été effectuée sur des échantillons d'épaisseurs comprises entre 20 et 30 mm et à une température moyenne de 10 °C. La chaleur de fusion de la glace à 0 °C a été prise égale à 79,63 cal/g [25], et la variation de volume

	Masse spécifique		Chaleur spécifique		Conductivité calculée	Diffusivité calculée	$\lambda C\rho$ calculé
	calculée	mesurée	calculée	mesurée			
M 3384	2,43	2,505	0,200	0,172	0,00219	0,0045	0,011
M 1951	3,84	3,871	0,110	0,103	0,00178	0,0042	0,00075
M 3177	3,89	3,778	0,118	0,114	0,00177	0,00385	0,000813

de la glace passant à l'état d'eau a été déduite des masses spécifiques :

$$\rho_{\text{glace}} = 0,91674$$

$$\rho_{\text{eau}} = 0,99988$$

données par W. Porter [26]. Si le volume laissé libre par la fusion de la glace est comblé par du mercure à

15 °C, on trouve ainsi qu'une calorie équivaut à 15,49 mg de mercure.

Dans ces conditions, on a trouvé les valeurs suivantes pour ces trois verres (unités CGS) :

$$\text{M 3177} \quad \lambda = 0,00174 \text{ entre } 0 \text{ et } 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{M 1952} \quad \lambda = 0,00168 \text{ entre } 0 \text{ et } 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\text{M 3384} \quad \lambda = 0,00230 \text{ entre } 0 \text{ et } 15 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

CHAPITRE III

MÉTHODES DE RÉGIME VARIABLE APPLIQUÉES AU VERRE

I. — REFROIDISSEMENT D'UNE PLAQUE DE VERRE

Nous avons dit que l'exploitation de la méthode de la plaque en régime variable se faisait en enregistrant la température du cœur d'un échantillon plan parallèle au cours de son refroidissement. A cet effet, il faut disposer d'une sonde thermo-électrique dans le plan médian, et deux procédés ont été employés : ou bien l'échantillon était formé d'un sandwich de deux plaques enserrant le couple, ou bien on avait réellement foré un puits dans l'épaisseur du verre. Le premier procédé est plus facile, mais pour qu'il soit parfaitement correct, il faut entourer l'échantillon d'un anneau capable de paralyser toute convection entre les deux plaques. D'un autre côté, le forage d'un puits n'est pas une opération très difficile, et nous avons couramment utilisé des forets ordinaires en présence d'essence de térébenthine.

Le dispositif expérimental est remarquablement simple : il se compose essentiellement d'un thermostat maintenu à une température légèrement différente de l'ambiance, d'un galvanomètre à réponse rapide et d'un enregistreur photographique. Le même appareillage est utilisé pour la mise en œuvre de la méthode du touchau. Nous le décrivons ici succinctement :

a) *Le thermostat.*

Il est constitué par une boîte parallélépipédique en contre-plaqué entourée par une deuxième boîte semblable en bois plein, de façon que l'intervalle qui les sépare soit de quelques centimètres. La boîte intérieure repose sur le fond de l'autre par l'intermédiaire de deux barrettes de bois et tout l'espace libre est bourré d'ouate de verre. Le couvercle lui-même est à double paroi et l'on a pris des précautions pour que les échanges par convection ne puissent se produire par cette voie.

La cavité intérieure est divisée en deux étages par une claire-voie sur laquelle on pourra faire reposer les

échantillons pour qu'ils prennent la température de l'ambiance. La partie inférieure, sous la claire-voie, soutient uniquement un moulinet destiné à brasser continuellement l'air dans la caisse, de façon à homogénéiser la température. Le moulinet est commandé au moyen d'un renvoi d'angle, par un moteur électrique extérieur pour éviter tout apport supplémentaire de chaleur.

Le chauffage du thermostat est assuré par une lampe de 15 W, dont le fonctionnement est réglé par un thermomètre à contacts, suivant la méthode classique. Lorsque le régime est établi, la température intérieure est ainsi stabilisée à moins d'un centième de degré, pour des écarts de température avec l'extérieur de l'ordre de 10°.

b) *L'enregistreur et le galvanomètre.*

Il y a peu de choses à dire du galvanomètre, sinon qu'il est à réponse assez rapide ($T = 0,4$ sec). Nous aurions souhaité une période plus faible encore, spécialement pour ce qui concerne son usage dans la méthode du touchau, mais dans les circonstances difficiles où ce travail a été commencé il a été impossible de trouver un appareil qui accordât mieux la sensibilité et la rapidité de réponse. Déjà avec cette période nous avons été conduit à amplifier la déviation du spot en utilisant des distances d'échelle de 1,50 m ou 2 m, pour obtenir une sensibilité acceptable.

Quant à l'enregistreur, il était conçu de façon que son cylindre puisse exécuter sa rotation en des temps assez courts, de une à dix minutes, suivant le phénomène étudié. Le moteur qui l'entraînait était un moteur asynchrone-synchronisé fonctionnant sous courant alternatif du secteur et convenablement démultiplié. Un dispositif particulier d'ajustage continu de la vitesse [27] permettait de donner à l'échelle des durées l'étalement convenable.

Ces particularités ont entraîné la mise au point d'un dispositif capable d'imprimer automatiquement des repères de temps sur le papier sensible au cours de l'évolution même du phénomène : on s'affranchit ainsi de la sujétion d'avoir à repérer les vitesses de rotation exactement réalisées et à mesurer la dilatation du papier photographique après les inévitables opérations de traitement par voie humide qu'il doit subir. En outre le travail de dépouillement est rendu beaucoup plus commode et rapide.

Enregistrement du temps. Ce dispositif se compose d'une source lumineuse intense affectant une forme rectiligne (filament de lampe, ou fente éclairée) parallèle à la fente de l'enregistreur, d'un disque percé de fenêtres destinées à découper le flux lumineux en éclairs instantanés et d'une optique de réflexion, située au voisinage du galvanomètre et donnant sur le faisceau réfléchi une focale très allongée couvrant toute la largeur du papier photographique. Le disque est entraîné par saccades, toutes les secondes, ou toutes les demi-secondes, etc., par un moteur à rochet électrique ou mécanique. Nous donnons (fig. 24) un croquis du dis-

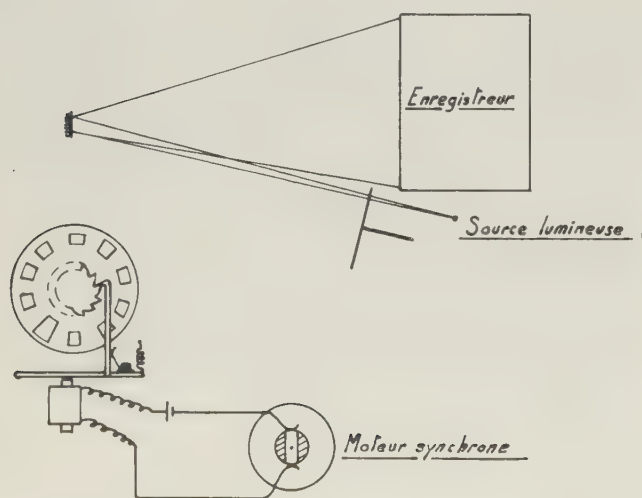


FIG. 24.

positif, et l'on discernera sur les enregistrements l'aspect des traits qu'il imprime sur le papier (voir spécialement planche II).

Les fenêtres ne sont pas toutes semblables, la cinquième et la dixième sont plus larges que les autres de façon que le flux lumineux soit plus intense et que la division soit décimale.

L'optique destinée à former la focale est un miroir plan de 40×40 mm environ, précédé de deux lentilles cylindriques à axes croisés, l'une concave de 2,25 dioptries, l'autre convexe de + 1,25 dioptries : la lentille divergente, d'axe vertical, étale le faisceau lumineux en largeur, mais lui conserverait une hauteur telle qu'on n'aurait pas assez de lumière pour obtenir une impression instantanée sur le papier sensible. La

lentille convergente, d'axe horizontal, concentre le faisceau, si bien que le résultat, comme nous l'avons dit, est en réalité une focale très lumineuse sur l'enregistreur. Si l'on a pris soin déjà de faire sur le miroir une image du filament de la lampe, au moyen d'une lentille sphérique placée entre la fente et le filament, comme l'on fait d'habitude pour les lampes de spot, il suffit d'une puissance de 50 W pour obtenir des traits parfaitement noirs.

Les avantages que nous avons trouvés à ce système nous ont incité à chercher un procédé analogue pour permettre la mesure rapide des elongations galvanométriques enregistrées : cela devient indispensable, et non plus seulement commode, quand on veut s'affranchir de repères d'étalonnage et que le zéro ne peut pas figurer sur l'enregistrement. Nous allons indiquer comment on y est parvenu.

Repérage des elongations du spot. Le problème précis qui s'est posé est le suivant : les elongations à enregistrer correspondent aux premiers instants du refroidissement et ne doivent pas dépasser le vingtième de la déviation totale qu'accuserait le galvanomètre pour la différence de température entre l'échantillon et l'ambiance. Si l'on fait tenir cette déviation totale dans les 12 cm qui représentent la hauteur du cylindre, l'amplitude des elongations utiles sera de 6 mm, et la précision de la mesure sera dérisoire. Un premier procédé pour améliorer cette précision est de neutraliser une partie de la f.é.m. du couple au moyen d'un montage potentiométrique : cela exige un appareillage et nécessite, en outre, tarage et étalonnage. Le procédé que nous avons employé consiste à admettre une déviation totale débordant considérablement les limites du papier sensible, par exemple 50 cm. On utilise pour déterminer cette déviation une règle divisée transparente placée dans le plan de la face avant de l'enregistreur, de façon que la focale que le garde-temps projette à intervalles réguliers soit interceptée par les divisions de la règle avant de parvenir au papier sensible. Il en résultera que les lignes noires marquant le temps seront pointillées (voir les enregistrements de la planche I), et que l'écart entre deux tirets successifs représentera une division de l'échelle. Si l'elongation maximum était ainsi 500 divisions de cette échelle, l'intervalle relevé sur le papier entre 5 tirets, par exemple, représentera la 1/100 partie de la différence de température mesurée entre l'échantillon dans le thermostat et l'ambiance. Comme on le voit, ce mode de dépouillement est indépendant de la dilatation du papier sensible, et s'affranchit automatiquement de la parallaxe qui provient de la distance entre l'échelle et ce papier. Pour faciliter la lecture, on pourra faire passer un trait alignant les blancs des lignes pointillées et l'enregistrement apparaîtra ainsi comme un papier quadrillé à lecture directe.

c) Les mesures.

Nous avons exécuté des mesures par cette méthode sur deux échantillons de verre, spécialement choisis à cause de la grande différence qu'ils présentent du point de vue du rayonnement (dans le spectre visible tout au moins) : l'un est en effet un verre à glace courant, l'autre un verre noir, dit « opaline noire ». Les analyses

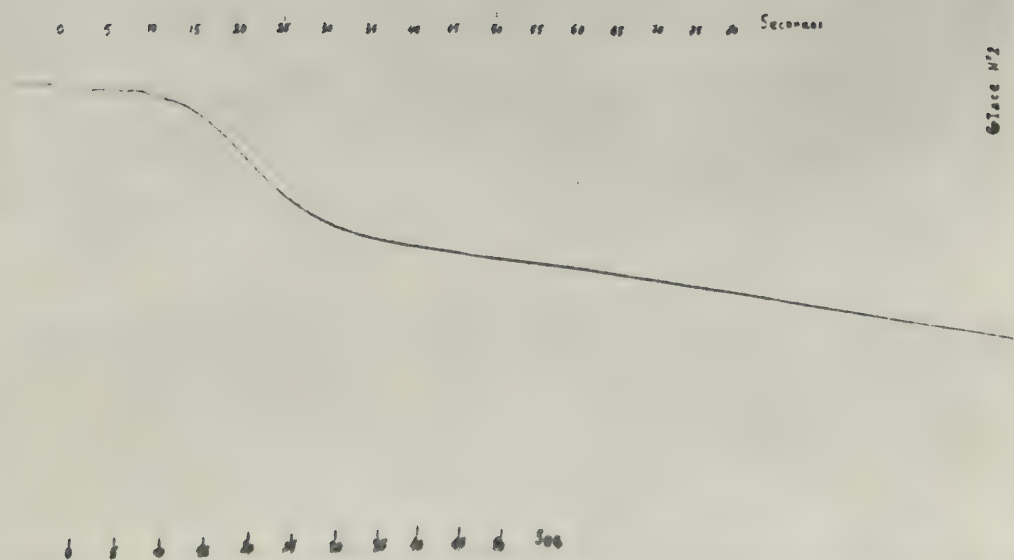
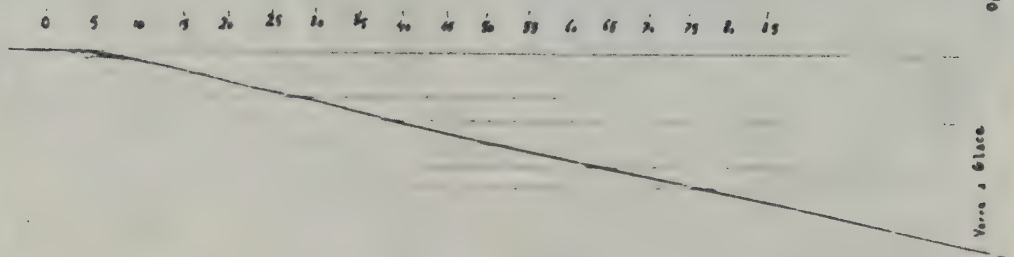
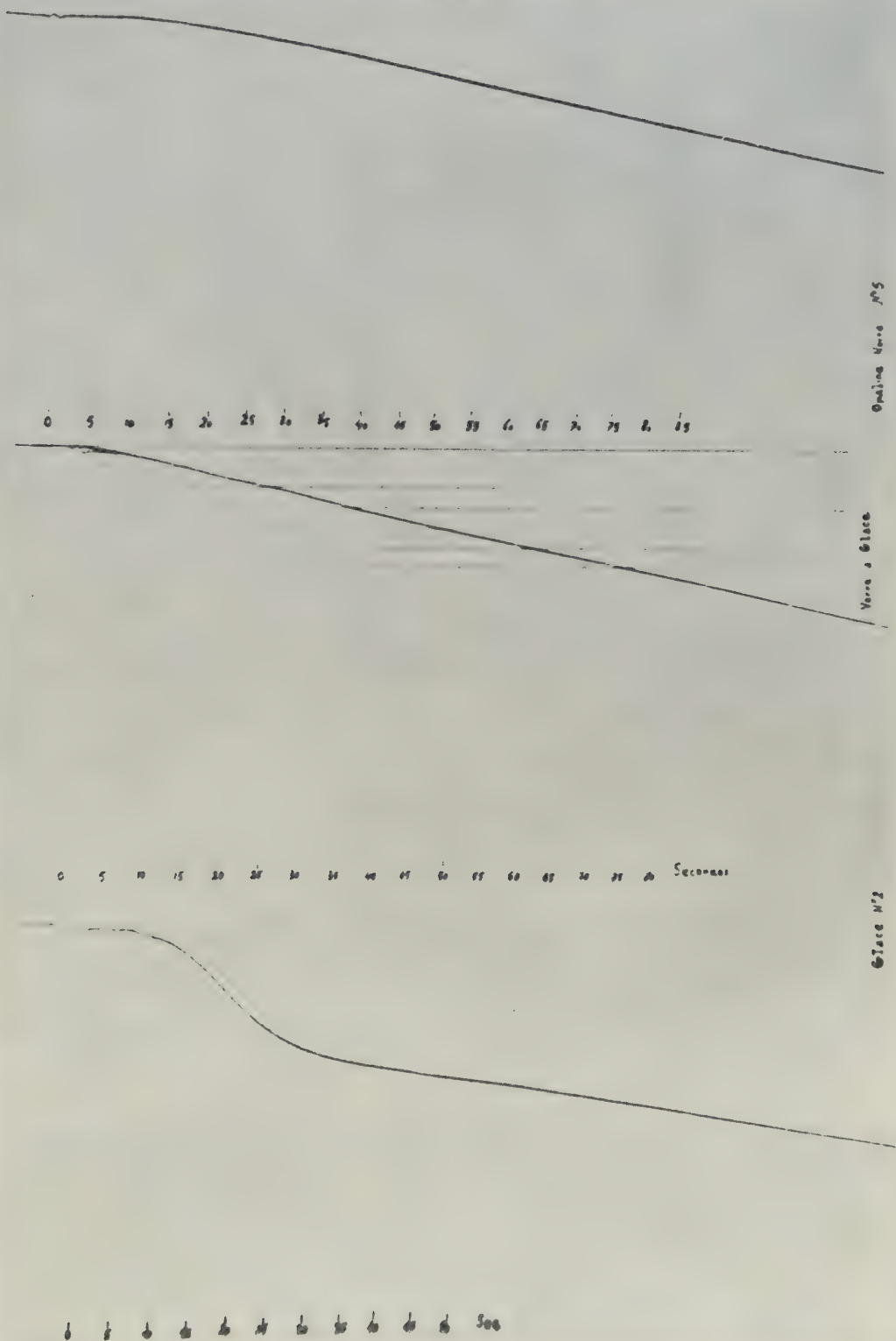


PLANCHE I.

de ces deux verres ont donné les résultats suivants :

Glace		Opaline noire	
SiO ₂	71	SiO ₂	70,30
CaO	11,1	CaO	3,25
Na ₂ O	13,8	B ₂ O ₃	2
Al ₂ O ₃	0,40	BaO	1
Fe ₂ O ₃	0,10	Na ₂ O	14,5
MgO	3	K ₂ O	0,5
		Al ₂ O ₃	4,05
		Fe ₂ O ₃	
		TiO ₂	
		Fluor	4,00

Les échantillons étaient constitués par un sandwich de deux feuilles du verre considéré, enserrant en leur centre un couple très fin de fils BTE-CTE. Chacune des feuilles était un disque de 12 cm de diamètre et de 5,9 mm d'épaisseur. Un logement avait été ménagé pour la soudure du couple, et une rainure pratiquée pour le passage des fils. Mais le logement était assez étroit pour que le serrage des deux feuilles l'une sur l'autre écrase légèrement la soudure entre elles, assurant ainsi un contact thermique avec les deux faces du verre.

On conservait les échantillons dans le thermostat, et l'expérience consistait à les sortir rapidement et à les exposer dans l'ambiance de la salle, entre des écrans destinés à intercepter les courants d'air irréguliers de l'atmosphère. Le thermostat était à 30,5 °C et l'ambiance, suivant les jours, oscillait autour de 19,5°

On a reproduit sur la planche I deux enregistrements du refroidissement de ces échantillons, l'un concernant la glace, l'autre le verre noir. Voici les valeurs expérimentales relevées sur ces enregistrements :

Opaline noire

(a) Durées (secondes)	(b) Élongations (en divisions enregistrées)	(c) Élongations (rapportées (au zéro)	(d) Variation relative de température
0	0	500	1,000
5	0,0	500	1,000
10	0,0	500	1,000
15	0,5	499,5	0,9610
20	1,5	498,5	0,9970
25	3	497	0,9940
30	4,5	495,5	0,9910
35	6,4	493,6	0,9872
40	8	492	0,9840
45	10	490	0,9800
50	12	488	0,9760
55	14	496	0,9720
60	15,8	484,2	0,9684
65	17,4	482,6	0,9652
70	19,5	480,5	0,9610
75	21,2	478,8	0,9576
80	23	477	0,954
85	25	475	0,950

Verre à glace

(a)	(b)	(c)	(d)
0	0	500	1,0000
2	0	500	1,0000
5	0,5	499,5	0,9995
7	0,7	499,3	0,9987
10	2	498	0,9960
12	3,5	496,5	0,9930
15	6	494	0,9880
17	18,7	491,3	0,9825
20	15,5	484,5	0,9690
22	19	481	0,9620
25	24,3	475,7	0,9514
30	29,5	470,5	0,9410

Les courbes $\theta_c^*/\theta_0 = f(t)$ sont construites en coordonnées logarithmiques et reproduites aux échelles 1/2, 1/4, etc., suivant les principes exposés plus haut pour l'exploitation des données expérimentales, et il reste alors à superposer les graphiques obtenus au graphique théorique de la figure I. Voici les résultats que nous avons obtenus :

Opaline noire.

La coïncidence des courbes est excellente (et non seulement pour un essai), et elle a lieu pour les valeurs :

$$t = 15,0 \text{ sec}$$

$$bX = 0,150.$$

Le point de rencontre de la courbe expérimentale l'échelle avec la courbe théorique a lieu pour

$$\mathcal{F} = \frac{at}{X^2} = 0,100$$

et l'on en tire

$$a = \frac{0,10 X^2}{t} = 0,00232 \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Ayant mesuré séparément la chaleur spécifique c et la masse spécifique ρ de ce verre, on a trouvé

$$c = 0,190 \text{ cal/g/}^\circ\text{C}$$

$$\rho = 2,560 \text{ g/cm}^3,$$

d'où : $c\rho = 0,486 \text{ cal/cm}^3/^\circ\text{C}$. La conductivité λ en résulte alors :

$$\lambda = a c \rho = 0,00113 \text{ cal/sec/cm/}^\circ\text{C}.$$

Comme on a vu que $bX = 0,150$, on peut en déduire le coefficient de transmission de surface h :

$$h = \lambda b = 0,000287 \text{ cal/sec/cm}^2/^\circ\text{C}.$$

On considère habituellement qu'un corps noir à 300 °K, en air calme, perd par convection et rayonnement une puissance de 0,001 W par degré de différence de température et par centimètre carré [28]. Cela correspond à un coefficient d'échange superficiel $h = 0,000239$.

Le nombre trouvé ici est du même ordre de grandeur, mais un peu plus élevé, ce qui laisse à penser que l'air n'était pas calme : à la température ordinaire l'effet de

convection naturelle intervient à peu près pour moitié dans l'échange de chaleur entre un corps chaud et l'ambiance. Toute modification de cette convection retentit de façon importante sur le résultat. Il est à noter d'ailleurs que la loi de Newton

$$\frac{1}{S} \frac{dq}{dt} = h \Delta \theta$$

est d'autant plus valable, pour un écart de température $\Delta \theta$ donné, que la convection l'emporte davantage sur le rayonnement. Fourier rappelle même à ce sujet [29] l'insistance de Newton. Comme nous avons un écart de température relativement élevé (10 °C) nous avons intérêt à exagérer l'effet de convection, c'est ce que nous avons fait pour le verre à glace.

Verre à glace.

La coïncidence des courbes expérimentales et théoriques a ici lieu pour

$$\begin{aligned} t &= 9,2 \text{ sec} \\ bX &= 0,425. \end{aligned}$$

La courbe d'échelle 1 rencontre la courbe théorique

$$\frac{at}{X^2} = 0,100,$$

ce qui donne

$$a = 0,00378.$$

La mesure directe de la chaleur spécifique c et de la masse spécifique ρ a donné

$$\begin{aligned} c &= 0,190, \\ \rho &= 2,577, \end{aligned}$$

d'où $c\rho = 0,4896$.

La conductivité est alors :

$$\lambda = 0,00185 \text{ cal/sec/cm}^\circ\text{C}.$$

De là on peut passer au coefficient de transmission de surface :

$$h = \lambda b = 0,00133 \text{ C.G.S.}$$

Cette valeur est 4,5 fois plus grande que celle que l'on avait obtenue sans agitation particulière. Or, le mouvement de l'air était ici provoqué par un petit ventilateur créant un courant ascendant de faible vitesse. On voit quel peut être l'effet d'une légère agitation de l'air.

Quant à la valeur de la conductivité, elle s'accorde, nous le verrons, avec celle à laquelle conduit la méthode des touchaux, tant par comparaison avec l'opaline noire qu'avec le verre M 3177.

II. — MÉTHODE DU TOUCHAU.

Nous avons rappelé au chapitre I quel est le principe du touchau, et nous avons fait remarquer que l'existence inévitable d'une couche de passage entre l'échantillon et le touchau nécessite une correction qui n'est pas d'une application très facile. Aussi n'avons-nous utilisé cet appareil que dans une méthode de comparaison

d'échantillons de conductivités voisines. Pour atteindre ce résultat nous mettons en jeu deux touchaux, parfaitement identiques, portés tous deux à la même température, et appliqués simultanément sur les échantillons à comparer : ceux-ci ont été conservés jusqu'à l'opération dans un thermostat, de façon que leurs températures soient également identiques. Les courbes de refroidissement sont alors enregistrées simultanément et leur observation permet de classer les échantillons et de chiffrer de façon approximative le rapport de leurs $\lambda c \rho$. Cette méthode est une amélioration du procédé d'estimation, grossier et susceptible d'aberration, qui consiste à placer chacune des deux mains simultanément sur des échantillons différents, verre et plexiglas par exemple, pour en apprécier les conductibilités : si les deux mains sont initialement à la même température, voisine de 36°, et les deux échantillons à la température ambiante, les flux thermiques se classent dans l'ordre des conductivités et les mains apprécient, par la vitesse de leur refroidissement, la grandeur de ces flux : correctement interprétée, cette expérience ne manque pas de sensibilité, mais elle ne permet naturellement pas l'évaluation numérique.

Avec les détecteurs artificiels que sont les touchaux, la détermination relative des complexes $\lambda c \rho$ devient possible. En effet, considérons les courbes simultanément enregistrées (on va voir comment se fait un tel enregistrement), qui traduisent la variation de température des deux touchaux placés sur deux plans de verres différents (fig. 25).

Une mince couche de glycérine ayant été introduite

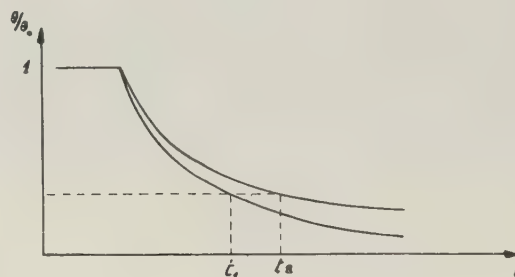


FIG. 25.

entre chacun des plans et le détecteur correspondant, on peut admettre que les courbes ont été influencées de façon analogue par cette couche de passage, les conductivités des deux matériaux étant d'ailleurs voisines l'une de l'autre. S'il n'y avait pas de couche de passage, les courbes correspondraient aux équations :

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = e^{m_1^2} \operatorname{Erfc}(m_1) \quad \text{avec } \gamma m_1 = \sqrt{\lambda_1 c_1 \rho_1} \cdot \sqrt{t}$$

$$\frac{\theta_2}{\theta_0} = e^{m_2^2} \operatorname{Erfc}(m_2) \quad \text{et } \gamma m_2 = \sqrt{\lambda_2 c_2 \rho_2} \cdot \sqrt{t}$$

les notations étant celles que l'on a adoptées pages 12 et suivantes.

Supposons que l'on se donne une valeur commune

de θ_1/θ_0 et θ_2/θ_0 , par exemple 0,800. L'horizontale ayant cette ordonnée coupera les deux courbes en des points dont les abscisses t_1 et t_2 seront telles que $m_1 = m_2$, c'est-à-dire :

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\lambda_2 c_2 \rho_2}{\lambda_1 c_1 \rho_1}.$$

Connaissant $c_1 \rho_1$ et $c_2 \rho_2$ par des mesures directes, on en tire le rapport des conductibilités.

Si maintenant nous admettons que, du fait des couches de passage d'une part et de l'épaisseur limitée des échantillons d'autre part, les courbes expérimentales n'affectent pas parfaitement la forme qu'impose la théorie, nous pouvons considérer toutefois que les divergences sont comparables si les échantillons sont assez voisins et les conditions expérimentales identiques. C'est ce que l'on s'est efforcé de réaliser. Nous avons toutefois construit dans certains cas la courbe théorique en regard de la courbe expérimentale, de façon à chercher quelle approximation pourrait donner une mesure absolue sans correction. Le tableau en bas de page donne les éléments de construction de la courbe théorique, que nous avons empruntés à la table de $e^{m^2} \text{Erfc}(m)$ donnée par Johnke-Emde [31] et citée par Carslaw [4].

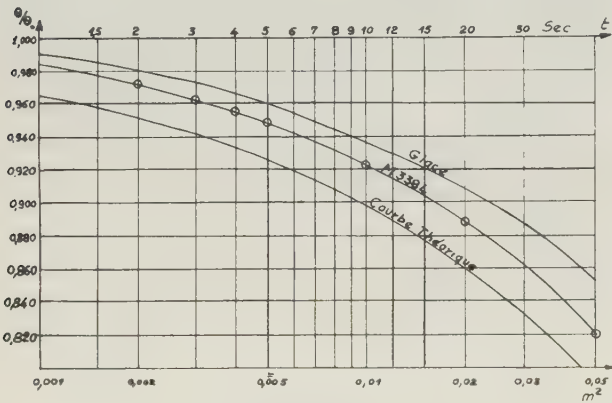


FIG. 26.

L'on peut voir sur la figure 26 cette courbe théorique confrontée avec la courbe du verre M 3384. En ordonnées linéaires figure le rapport θ/θ_0 , en abscisses logarithmiques la quantité m^2 pour la courbe théorique

(m^2 est naturellement un nombre sans dimension), et les durées t (en secondes) pour la courbe expérimentale. On remarquera qu'il y a deux échelles d'abscisses et qu'il faudra tenir compte de leur décalage dans l'évaluation du glissement à faire subir à la courbe expérimentale pour qu'elle coïncide avec la courbe théorique. Supposons qu'on ait opéré ce glissement de façon que l'abscisse $t=2$ sec soit venue se confondre avec

l'abscisse $m^2 = 0,0012$. Alors, puisque $m^2 = \frac{\lambda c \rho}{\gamma^2}$, on en tire :

$$\lambda = \frac{m^2 \gamma^2}{c \rho t}.$$

On voit que λ est d'autant plus grand, pour l'ordre de grandeur où nous nous sommes placé, que le glissement de la courbe expérimentale vers la gauche sera plus petit : si le phénomène suivait exactement la loi théorique, toutes les courbes expérimentales se déduiraient l'une de l'autre par une simple translation horizontale et s'échelonnneraient de gauche à droite par ordre de $\lambda c \rho$ croissants. On voit, par l'inspection de la figure 26, que ce « parallélisme » entre la courbe théorique et les courbes expérimentales n'est pas parfaitement respecté, mais qu'il l'est davantage entre les courbes expérimentales elles-mêmes, ce qui justifie le mode opératoire que nous avons adopté. On verra, d'ailleurs, plus loin que les rapports t_1/t_2 des abscisses de deux points de même ordonnée de deux courbes expérimentales sont sensiblement les mêmes d'un bout à l'autre des enregistrements.

Dispositif expérimental.

L'usage simultané de deux touchaux à la même température entraîne un procédé de chauffage particulier, capable d'assurer cette égalité de température : à cet effet, nous avons réalisé un thermostat tout en cuivre rouge, réglé par thermomètre à contact, et qui comporte un plateau capable de recevoir côte à côte les deux touchaux. On peut voir (fig. 27) un croquis de l'ensemble.

Le thermostat est placé au voisinage de l'enceinte à température constante où sont maintenus en équilibre thermique les échantillons à étudier. Cette enceinte n'est autre que celle qui a été décrite à propos de la méthode du refroidissement du plan. A l'instant que l'on a choisi pour la mesure, les deux touchaux sont portés simultanément depuis la plaque de cuivre

m	m^2	e^{m^2}	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^m e^{-u^2} du$	$1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^m e^{-u^2} du$	$\log m^2$	θ/θ_0
0,031623	0,0010	1,00100	0,0356700	0,9643300	— 3,00000	0,9653
0,040000	0,0016	1,00160	0,0451109	0,9548891	— 2,79588	0,9564
0,050000	0,0025	1,00250	0,0563718	0,9436282	— 2,60206	0,9460
0,070000	0,0049	1,00464	0,0788577	0,9211423	— 2,30980	0,9254
0,100000	0,0100	1,01005	0,1124630	0,8875370	— 2,00000	0,8965
0,150000	0,0225	1,02275	0,1679959	0,8320041	— 1,82391	0,8509
0,200000	0,0400	1,04081	0,2227025	0,7772975	— 1,69897	0,8090
0,300000	0,0900	1,09417	0,3286267	0,6713733	— 1,52288	0,7339
0,500000	0,2500	1,28400	0,5204999	0,4795001	— 0,30103	0,6156

jusqu'aux échantillons qu'ils ont mission d'essayer : ce transport doit être fait rapidement, pour ne pas permettre un début de refroidissement, et l'on doit synchroniser parfaitement les contacts respectifs des

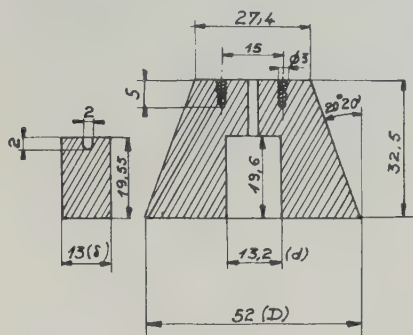


FIG. 27.

touchaux avec les verres d'épreuve. Cela pourrait être mécanisé; nous nous sommes contenté d'opérer manuellement, car, avec un peu d'habitude, il n'y a pas là de grande difficulté.

Le chauffage des touchaux étant ainsi réalisé par voie externe, on s'affranchit du dispositif individuel décrit par P. Vernotte [2] et la forme des touchaux s'en trouve légèrement modifiée. D'autre part, la méthode d'enregistrement s'accommode beaucoup mieux du couple thermoélectrique que du thermomètre à mercure, de sorte que les touchaux réalisés ont dû être complètement recalculés. Le croquis de la figure 28 représente le modèle que nous avons adopté; ci-dessous figurent les constantes des deux appareils :

Poids (en g)	N° 1	garde	: 350,78
		touchau	: 22,893
	N° 2	garde	: 350,78
		touchau	: 22,893

Dimensions (en mm)	N° 1	D	= 52,05
		S	= 13,00
	N° 2	D	= 52,15
		S	= 13,00
		d	= 13,18
		d	= 13,19

Surfaces (en mm ²)	gardes	$\frac{\pi}{4} (D^2 - d^2) = \frac{\pi}{4} \cdot 2530$
	touchaux	$\frac{\pi}{4} S^2 = \frac{\pi}{4} \cdot 169$

Rapports	$\frac{\text{masse}}{\text{surface}} \times \frac{\pi}{4}$	gardes	: 0,1386
		touchaux	: 0,1354

Il y a donc un écart de 2,4 % entre les rapports, à l'avantage des gardes. Nous aurions pu, en rognant la partie supérieure de ces pièces, rétablir l'égalité,

mais nous avons pensé que les pertes de chaleur par les parois latérales, même calorifugées, ne se produisent que pour les gardes et que de ce fait une légère supériorité de capacité calorifique est plutôt avantageuse. De toute façon l'essentiel dans cette méthode de comparaison est l'identité des deux appareils, et elle est satisfaisante; on sait que le cuivre rouge est d'un usinage plutôt délicat, et l'expérience nous a montré que les retouches sont en général désastreuses : le couple de touchaux que nous avons utilisé n'est pas le premier que nous avons mis en construction.

Il nous reste à dire un mot du procédé d'enregis-

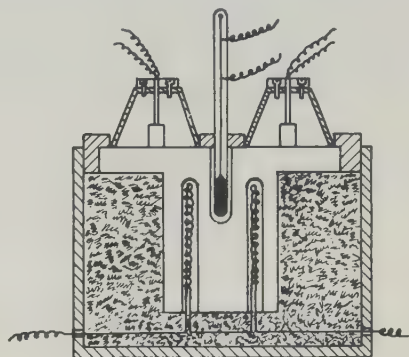


FIG. 28

trement simultané des deux courbes. Il consiste simplement à mettre en jeu, d'une façon automatique ou manuelle, un commutateur capable de brancher alternativement et instantanément l'un ou l'autre touchau sur le galvanomètre. Le commutateur est du type déjà décrit à propos de la méthode de Wenner (page 29), c'est-à-dire que le galvanomètre n'est libre ou en court-circuit que pendant un temps très court.

Pour des raisons qu'on a déjà indiquées, il est commode d'enregistrer le temps directement sur le papier sensible et d'y projeter simultanément l'échelle des elongations galvanométriques. L'on peut observer ces détails sur les photographies de la planche II.

Les mesures.

Nous avons exécuté des mesures sur un certain nombre de verres industriels, dans le dessein de mettre la méthode à l'épreuve; la composition de ces verres n'était pas toujours connue avec précision, de sorte que nous rapporterons seulement les résultats obtenus sur les trois verres parfaitement analysés qui ont déjà servi aux mesures en régime permanent, ce sont les échantillons M 3384, M 1951 et M 3177 décrits à la page 30.

On trouvera, planche II, les reproductions d'enregistrements qui comparent respectivement les verres 3384 et 1951, 3384 et 3177, glace et 3177. Les relevés de l'un de ces enregistrements sont consignés dans le

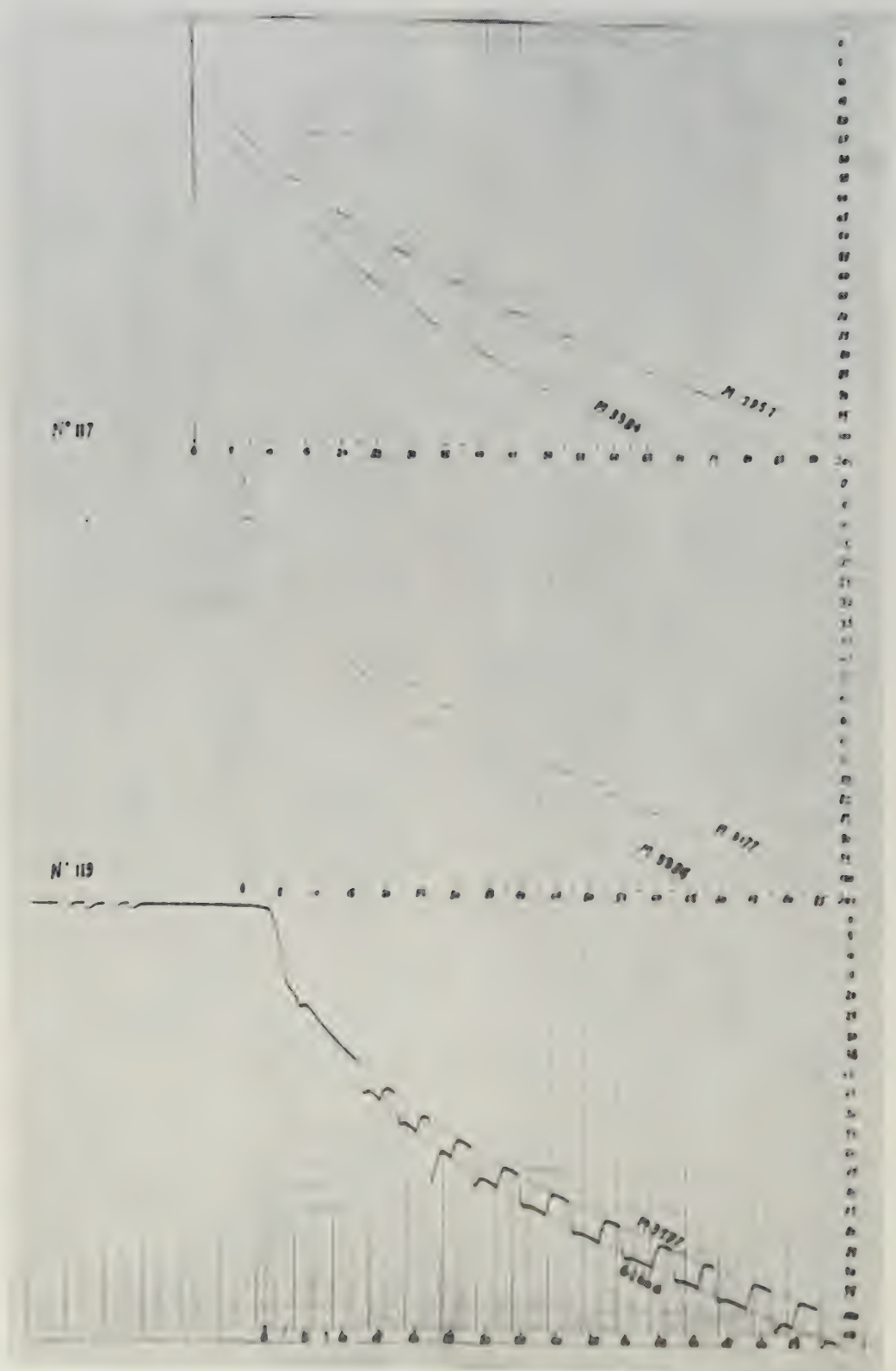


PLANCHE II.

M 3384				M 1951			
t (sec)	Élonga- tion	Diffé- rence	Rapport	t (sec)	Élonga- tion	Diffé- rence	Rapport
0	0	500	1,00	0	0	500	1,000
2,5	15	485	0,970	2,5	11	489	0,978
5	26	474	0,948	5	20	480	0,960
7,5	33	467	0,934	7,5	26,5	473,5	0,947
10	38,5	461,5	0,923	10	31,5	468,5	0,937
15	48	452	0,904	15	39	461	0,922
20	55,8	444,2	0,8884	20	45	455	0,910
30	69	431	0,862	30	56	444	0,888
40	80	420	0,840	40	65,5	434,5	0,869
50	89,5	410,5	0,821	50	73,5	426,5	0,853
60	98,4	401,6	0,8032	60	81	419	0,838
				90	99	401	0,802

tableau ci-dessus et ont servi à tracer la courbe de la *figure 26* (comparaison avec la courbe théorique).

D'autre part, la comparaison directe, sur les enre-

gistrements, des temps écoulés pour que chacun des deux échantillons ait atteint la même température relative, a donné les valeurs suivantes, à diverses températures :

M 3384 et M 1951					M 3384 et M 3177				
	t ₁	t ₂	t ₁ /t ₂	Moyenne		t ₁	t ₂	t ₁ /t ₂	Moyenne
0,950	9,2	13,6	0,677	0,676	0,950	10	13	0,769	0,756
0,900	32,2	48,2	0,668		0,900	34,5	46	0,750	
0,850	70,4	104	0,677		0,850	74	97	0,763	
0,800	124	182	0,681		0,800	125	168,5	0,742	

De ces tableaux on peut tirer les conductivités des deux verres M 1951 et M 3177 par comparaison avec celle du borosilicate M 3384 considéré comme étalon. Il suffit de connaître les $c\rho$ des trois échantillons, ce que l'on tire facilement du tableau de la page 202 :

$$\begin{aligned} \text{M 1951} \quad c_1\rho_1 &= 0,3987 \\ \text{M 3177} \quad c_2\rho_2 &= 0,4307 \\ \text{M 3384} \quad c_0\rho_0 &= 0,4309. \end{aligned}$$

On a alors pour M 1951 :

$$\lambda_1 = \lambda_0 \frac{c_0\rho_0}{c_1\rho_1} \cdot 0,676 = 0,730 \lambda_0,$$

et pour M 3177 :

$$\lambda_2 = \lambda_0 \frac{c_0\rho_0}{c_2\rho_2} \cdot 0,756 = 0,756 \lambda_0.$$

Si l'on prend pour valeur de λ_0 celle qu'on a obtenue par la méthode de régime permanent, soit 0,00230, on trouve :

$$\begin{aligned} \text{M 1951} \quad \lambda_1 &= 0,00168 \\ \text{M 3177} \quad \lambda_2 &= 0,00174 \end{aligned}$$

Que l'on tombe avec cette précision sur les nombres trouvés précédemment est évidemment une coïncidence, mais la conclusion qui s'impose est que le rapport des conductivités est parfaitement conservé, et cela justifie l'usage des deux touchaux dans une méthode de comparaison.

Puisque nous avons également construit la courbe du verre M 3384 sur le graphique théorique, il n'est pas sans intérêt de voir à quelle valeur on est conduit pour le $\lambda c\rho$ de ce verre en effectuant la translation des courbes jusqu'à obtenir une concordance aussi bonne que possible. Nous avons considéré cette concordance comme réalisée quand la translation avait amené les *parties médianes* de la courbe théorique et de la courbe expérimentale l'une sur l'autre. On peut justifier cette pratique en faisant la critique des conditions expérimentales au début et à la fin de l'enregistrement : le début est entaché d'erreur du fait de la couche de passage, de l'inertie du galvanomètre et de celle du touchau lui-même, tandis que la fin est susceptible de déformation du fait de l'épaisseur finie du matériau étudié et de la diffusion latérale de la chaleur. Mais une étude systématique du retentissement de ces défauts n'a pas été envisagée, puisque nous n'avions pas dessein d'utiliser la méthode pour une mesure absolue. Comme il était, toutefois, facile de rechercher au bout de combien de temps se fait sentir l'influence de la seconde face, nous avons fait quelques essais dans cette voie, et montré que pour une épaisseur de l'ordre de 20 mm la perturbation ne se fait sentir qu'au-delà de 40 sec, c'est-à-dire que les courbes de deux échantillons d'un même verre, l'un d'épaisseur 2 cm, l'autre d'épaisseur 4 cm, n'accusent une divergence qu'au-delà de 40 sec (*planche III*, en haut).

Quoi qu'il en soit, en opérant comme il a été dit,

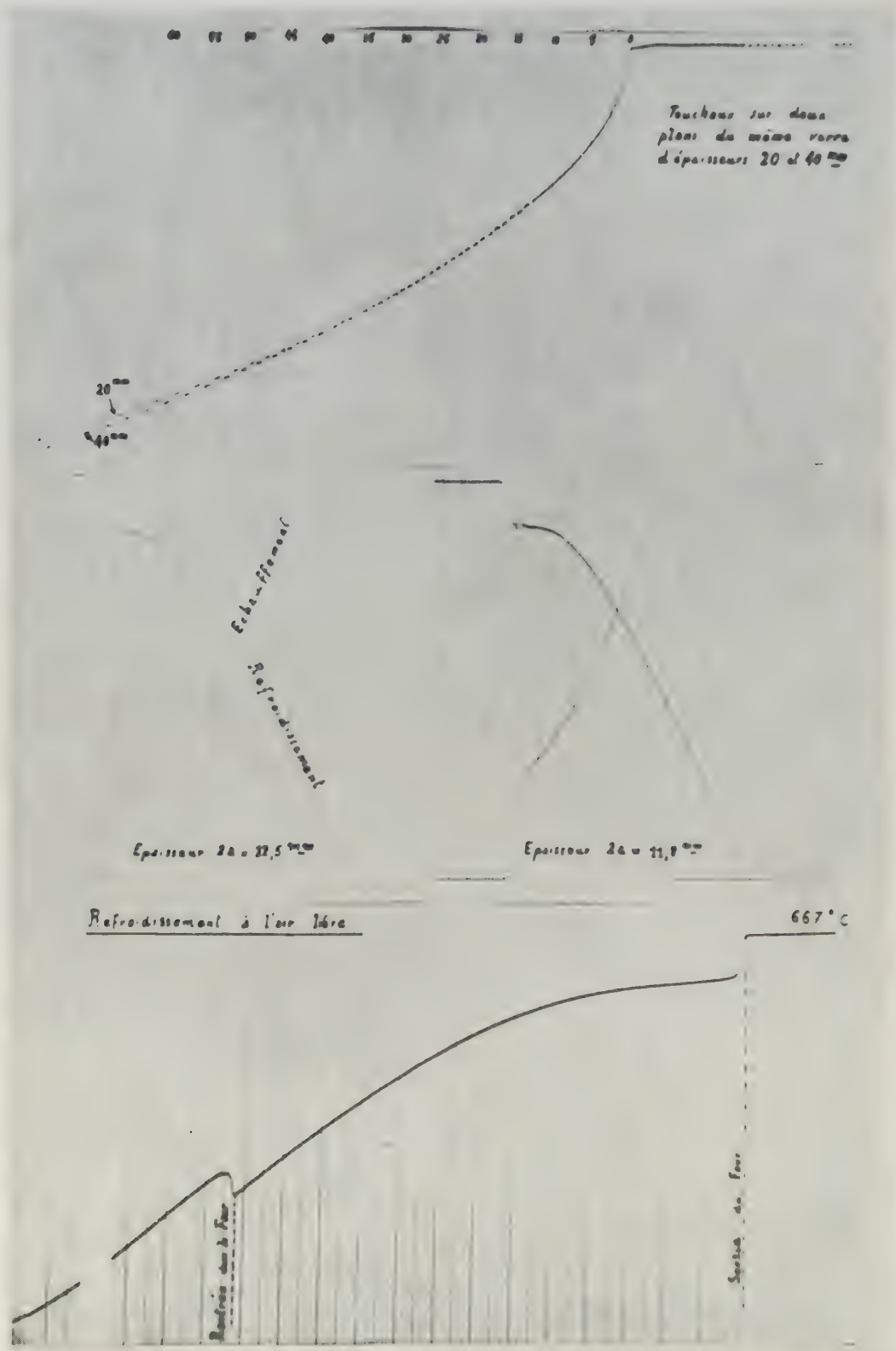


PLANCHE III.

on constate que pour le verre M 3384 la coïncidence a lieu lorsque l'abscisse $t = 2$ sec du graphique expérimental se superpose à l'abscisse $m^2 = 0,00100$ du graphique théorique. On a donc :

$$\lambda c \rho = \frac{m^2 \gamma^2}{t} = \frac{0,00100}{2} \gamma^2.$$

Si l'on se reporte aux cotes des touchaux, on voit facilement que

$$\gamma = \frac{22,893 \times 0,09}{\pi (1,318)^2} = 1,510.$$

Connaissant enfin $c \rho$ par le tableau de la page 30, on trouve :

$$\lambda = 0,00264.$$

Cette valeur diffère de 12 % de celle qu'on a obtenue en régime permanent, et montre la nécessité d'une importante correction. Aussi préférons-nous la méthode de comparaison que nous avons adoptée.

Verre à glace. A titre de vérification de la méthode du refroidissement du plan, nous avons comparé le verre à glace au verre 3177. On a trouvé pour moyenne du rapport des durées correspondant à une même température, la valeur 1,20. La chaleur spécifique volumique de cette glace étant 0,49, on peut en déduire sa conductivité :

$$\lambda = 0,00183.$$

Ce résultat est, à 1 % près environ, celui que l'on avait trouvé dans l'autre méthode de régime variable. On a trouvé un accord du même ordre en comparant le verre à glace et l'opaline noire étudiée plus haut.

CONCLUSION.

L'étude dont nous venons de rendre compte s'était proposé pour objet la mise au point d'une méthode rapide et sensible de détermination des conductivités thermiques des verres; ce problème pouvait se résoudre soit en régime permanent, soit en régime variable, et nous étions dépourvu de préjugé à ce sujet; mais il nous semblait que le régime permanent dût présenter plus de sécurité : quoi de plus simple en effet que d'établir aux bornes d'un échantillon une différence de température, de la mesurer et de déterminer le flux de chaleur qui traverse le matériau sous son influence? Les mesures thermométriques sont faciles et sans surprises, les mesures calorimétriques peuvent se ramener à des mesures d'énergie électrique et l'on ne voit pas ce qui pourrait échapper à l'expérimentateur... C'est donc par le régime permanent que nous avons commencé, nous avons conçu une méthode dont le principe paraissait irréprochable et nous avons construit un appareil capable de l'appliquer : il était abondamment pourvu de dispositifs de garde et d'enveloppes isolantes, de systèmes de contrôle et de sécurité; mais, cependant, il n'a jamais été qu'un appareil d'essai et la seule preuve qu'il fit fut celle de son insuffisance. Les expériences étaient à peine reproductibles et grossièrement erronées. Nous avons construit un deuxième appareil, après avoir traqué les pertes de chaleur, homogénéisé les enceintes de garde et changé le dispo-

sitif de mesure de la glace fondue. Les résultats furent meilleurs; mais il nous fallut remettre tout en chantier pour obtenir enfin l'appareil satisfaisant que nous avons décrit. Nous avons pu réaliser des mesures correctes, mais longues et pénibles, malgré le subterfuge qui permet d'opérer avant que la mise en régime permanent ne soit achevée.

Au contraire, les méthodes de régime variable se sont montrées souples et commodes à l'usage, rapides malgré la complexité de leur théorie, facilement reproductibles, et suffisamment sûres, du fait de la possibilité de l'enregistrement.

La méthode de refroidissement du plan, comportant mesure de la température de cœur, est une méthode absolue, dépouillée de toute sujétion de canalisation de flux : elle ne comporte aucun dispositif propre autre qu'un thermo-couple, et, pour un matériau athermane, peut être utilisée quelle que soit la température, pourvu que les conditions de validité de la loi de Newton soient respectées. On a vu qu'il suffit ou de considérer des écarts de température très petits, ou de donner aux échanges par convection une grande prépondérance sur ceux qui sont dus au rayonnement. Nous ajouterons ici que la loi du refroidissement interne qui permet d'exploiter la méthode suppose que le mouvement de la chaleur se fait uniquement par conduction, c'est pourquoi nous avons utilisé ci-dessus l'épithète athermane. Le verre en particulier n'est certainement pas athermane pour le rayonnement total d'un corps noir dont la température dépasse 300 °C. M. Gouffé [30] a étudié cette transparence. De notre côté, sans faire une étude systématique, nous avons observé que la courbe de refroidissement du cœur d'un échantillon sorti d'un four présente, à son origine, un décrochement qui signale que le couple a cessé de « voir » la voûte du four à travers 6 mm de verre (*planche III*). Non seulement la courbe devient inexploitable à cause de ce décrochement, mais sa forme est certainement altérée par le fait que la chaleur perdue par le verre ne correspond pas à une émission uniquement superficielle, mais à un rayonnement de la masse tout entière.

Enfin, la méthode des deux touchaux est une méthode de comparaison, d'un emploi extrêmement aisé, et qui est certainement une méthode de choix quand il s'agit, non seulement de classer des verres, mais de déterminer leurs diffusivités ou leurs conductivités relatives. L'appareillage qu'exige sa mise en œuvre demande à être réalisé avec soin, mais il n'est ni délicat, ni spécialement coûteux. D'autre part, l'usinage de l'échantillon lui-même est réduit au minimum, puisqu'il ne comporte que le dressage d'une surface unique. Nous avons caressé l'espoir d'utiliser cette méthode pour mettre en évidence la différence de conductivités thermiques du verre recuit et du verre trempé. Nombre d'auteurs ont, en effet, écrit que ces conductivités sont différentes comme le sont l'indice de réfraction, la masse spécifique et certaines autres propriétés. Cependant, nous n'en avons jamais trouvé de preuve en aucun écrit : il semble que l'on ait admis un peu hâtivement que, puisque la trempe conserve en général au verre un souvenir des propriétés qu'il avait à chaud, il doit en être ainsi de sa conductivité thermique. On s'attendrait donc à trouver à un verre trempé une

conductivité thermique supérieure à celle du même verre recuit. La raison qui nous faisait compter sur la méthode des touchaux pour mettre en évidence cette différence est que, dans les premiers instants qui suivent l'application des touchaux, seules les couches superficielles sont intéressées et que l'on a tout lieu de croire que si la trempe a conservé à la matière un souvenir de ces propriétés antérieures, c'est dans les couches superficielles que cet effet doit être le plus marqué, puisque ce sont elles qui ont passé de chaud à froid dans les moindres durées. Alors que les autres méthodes font intervenir toute l'épaisseur d'une lame, comportant une gamme échelonnée de structures, et ne peuvent rendre compte que d'un effet moyen, on pouvait attendre de la méthode des touchaux qu'elle mît en évidence l'effet concentré dans les peaux. Les résultats n'ont pas répondu à cet espoir, la sensibilité de la méthode, que nous estimons à quelques pour-cents, ne nous a pas permis de mettre en évidence une différence de conductivité entre verre trempé et non trempé. Cela ne signifie nullement que cette différence n'existe pas : on sait très bien, par exemple, que la différence des masses spécifiques ne peut être décelée par des mesures dont

la précision dépasse largement celle des mesures de conductivités. Il faut ajouter aussi que la trempe déforme les surfaces, et qu'un dressage devient nécessaire pour qu'on puisse soumettre l'échantillon aux mesures; ce dressage a pour effet de faire disparaître partiellement les couches superficielles qui sont aussi les plus trempées.

Néanmoins, nous espérons avoir montré que la méthode des deux touchaux conserve assez d'avantages pour tenir un rang honorable parmi les méthodes qui peuvent être mises en œuvre sur les matériaux peu conducteurs comme le verre : suivant les cas particuliers il se peut qu'on soit conduit à faire appel à l'une ou l'autre des deux méthodes que nous avons essayées, mais nous croyons en tout cas qu'il faut d'impérieuses raisons pour utiliser une méthode de régime permanent quand il s'agit de déterminer la conductivité vraie d'un matériau homogène. Par contre, s'il est question d'obtenir un coefficient global de transmission thermique, alors cette méthode peut être considérée comme équivalente à celle du refroidissement du plan si la durée des mesures n'intervient pas dans la question.

ANNEXES

TABLE A

Fonctions F_0 , F_1 et F_2 pour quelques valeurs de f .

f	F_0	F_1	F_2	$\frac{4}{\pi} F_1$	$\frac{8}{\pi^2} F_2$
0,40	0,697689	0,661221	0,673358	0,841893	0,545804
0,39	0,707012	0,667103	0,680381	0,849382	0,551496
0,38	0,716648	0,672972	0,687499	0,856855	0,557266
0,37	0,726623	0,678822	0,694715	0,864303	0,563115
0,36	0,736963	0,684646	0,702033	0,871719	0,569047
0,35	0,747698	0,690436	0,709455	0,879091	0,575063
0,34	0,758861	0,696182	0,716988	0,886407	0,581169
0,33	0,770488	0,701875	0,724634	0,893655	0,587367
0,32	0,782620	0,707504	0,732399	0,900822	0,593661
0,31	0,795299	0,713059	0,740289	0,907895	0,600056
0,30	0,808576	0,718527	0,748307	0,914857	0,606555
0,29	0,822508	0,723895	0,756462	0,921692	0,613165
0,28	0,837155	0,729146	0,764760	0,928378	0,619892
0,27	0,852589	0,734267	0,773208	0,934898	0,626739
0,26	0,868885	0,739244	0,781815	0,941235	0,633716
0,25	0,886135	0,744054	0,790589	0,947359	0,640828
0,24	0,904440	0,748681	0,799541	0,953251	0,648084
0,23	0,923916	0,753108	0,808682	0,958887	0,655493
0,22	0,944696	0,757310	0,818023	0,964237	0,663065
0,21	0,966937	0,761271	0,827580	0,969281	0,670812
0,20	0,990823	0,764971	0,837369	0,973992	0,678745
0,19	1,016568	0,768387	0,847403	0,978341	0,686879
0,18	1,044426	0,771505	0,857706	0,982311	0,695230
0,17	1,074706	0,774305	0,868301	0,985876	0,703818

$$F_0 = e^{-f} + e^{-9f} + e^{-25f} + \dots$$

$$F_1 = e^{-f} - \frac{1}{3} e^{-9f} + \frac{1}{5} e^{-25f} - \dots$$

$$F_2 = e^{-f} + \frac{1}{9} e^{-9f} + \frac{1}{25} e^{-25f} + \dots$$

$$v_1 = 1 - \frac{4}{\pi} F_1 \quad u_1 = 1 - \frac{8}{\pi^2} F_2$$

$$v_2 = 2 F_0 \quad u_2 = \frac{4}{\pi} F_1 = 1 - v_1$$

TABLE B
I. — Valeurs de $u_1 + \alpha u_2$.

f	x	$s = 0,05$	$(\alpha = 0,05)$	$(\alpha = 0,10)$	$(\alpha = 0,15)$	$(\alpha = 0,20)$	$(\alpha = 0,25)$	$(\alpha = 0,30)$	$(\alpha = 0,35)$	$(\alpha = 0,40)$	$(\alpha = 0,45)$	$(\alpha = 0,50)$	$(\alpha = 0,55)$	$(\alpha = 0,60)$	$(\alpha = 0,65)$	$(\alpha = 0,70)$
1,00	701797	234173	725214	748632	772049	795466	818884	842301	865718	889135	912553	935970	959387	982805	100622	100622
0,95	686502	246166	711119	735735	760352	784968	809585	834202	858818	883435	908051	932668	957285	981901	100652	100652
0,90	670419	258767	696296	722742	748049	773267	798507	823679	848818	873935	900309	925507	950707	975907	100082	100082
0,85	653507	272000	680707	707907	735107	762307	789507	816707	843907	871107	898307	925507	952707	979907	100738	100738
0,80	635720	285893	664309	692899	721488	750077	778667	807256	835845	864434	893024	921613	950202	978792	100738	100738
0,75	617008	300470	647055	677102	707149	737196	767243	797290	827337	857384	887431	917478	947525	977572	100769	100769
0,70	597318	315747	628893	660467	692042	723617	755192	786766	818341	849916	881490	913065	944640	976214	100779	100779
0,65	576586	331734	609759	642933	676106	709280	742453	775626	808800	841973	875146	908320	941493	974667	100784	100784
0,60	554743	348426	589586	624428	659271	694113	728956	763799	798641	833484	868326	903169	938012	972854	100770	100770
0,55	531704	365795	568284	604863	641443	678022	714602	751181	787761	824340	860920	897500	934079	970658	100754	100754
0,50	507364	383773	545741	584119	622496	660875	699251	737628	776005	814382	852760	891137	929514	967892	100637	100637
0,45	481589	402232	521812	562035	602259	642482	682705	722928	763151	803375	843598	883821	924044	964267	100459	100459
0,40	454196	420947	496291	538385	580480	622575	664670	706764	748859	790954	833048	875143	917238	959332	100143	100143
0,35	424937	439546	468892	512846	556801	600755	644710	688665	732619	776574	820528	864483	908438	952392	99635	99635
0,30	393445	457429	439188	484931	530674	576417	622160	667903	713646	759388	805131	850874	896617	942360	98810	98810
0,25	359172	473680	406540	453908	501276	548644	596012	643380	690748	738116	785484	832852	880220	927588	97496	97496
0,20	321252	486694	369951	418651	467350	516050	564749	613448	662147	710847	759546	808246	856945	905645	95434	95434
0,15	278245	495868	377389	426975	476562	526149	575736	625323	674910	724497	774084	823670	873257	92284	97243	97243
0,10	227162	499556	277118	327073	377029	426984	476940	526896	576851	626807	676762	726718	776674	826629	87659	87659
0,05	160628	500000	210628	260628	310628	360628	410628	460628	510628	560628	610628	660628	710628	760628	81063	81063

TABLE B (suite)

II. — Valeurs de $v_1 + \alpha v_2$

f	v_1	$t = 0,1$	$(\alpha = 0,05)$	$(\alpha = 0,10)$	$(\alpha = 0,15)$	$(\alpha = 0,20)$	$(\alpha = 0,25)$	$(\alpha = 0,30)$	$(\alpha = 0,35)$	$(\alpha = 0,40)$	$(\alpha = 0,45)$	$(\alpha = 0,50)$	$(\alpha = 0,55)$	$(\alpha = 0,60)$	$(\alpha = 0,65)$	$(\alpha = 0,70)$
1,00	531654	36800	568454	605254	652055	678855	715655	752455	789256	826056	862856	899656	936456	973256	1010057	1010057
0,95	507669	38694	546363	585056	623750	662443	701137	739830	778524	817217	855911	894604	933298	971991	1010685	1010685
0,90	482467	40687	523154	563842	604529	645217	685904	726591	767279	807966	848654	889341	930028	970716	1011403	1011403
0,85	456001	42789	498790	541579	584368	627157	669947	712736	755525	798314	841103	883892	926681	969470	1012259	1012259
0,80	429064	45008	47322	518230	563238	608246	653254	698262	743270	788278	833286	878294	923302	968310	1013318	1013318
0,75	399060	47354	446444	493768	541122	588476	635830	683184	730538	777892	825246	872600	919954	967308	1014662	1014662
0,70	368507	49842	418349	468191	518033	567875	617717	667559	717401	767243	817085	866927	916769	966611	1016453	1016453
0,65	336532	52493	389025	441518	494011	546504	598997	651490	703983	756476	808969	861462	913955	966448	1018941	1018941
0,60	303149	55333	358482	413815	469148	524481	579814	635147	690480	745813	801146	856479	911812	967145	1022478	1022478
0,55	268410	58403	326813	385216	443619	502022	560425	618828	677231	735634	794037	852440	910843	969246	1027649	1027649
0,50	232454	61764	294218	355982	417746	479510	541274	603038	664802	726566	788330	850094	911858	973622	1035386	1035386
0,45	195536	65506	261042	326548	392054	457560	523066	588572	654078	719584	785090	850596	916102	981608	1047114	1047114
0,40	158107	69769	227876	297645	367414	437183	506952	576721	646490	716259	786028	855797	925566	995335	1065104	1065104
0,35	120909	74770	195679	270449	345219	419986	494759	569529	644299	719069	793839	868609	943379	1018149	1092919	1092919
0,30	85143	80858	166001	246859	327717	408575	489433	570291	651149	732007	812865	893723	974581	1055439	1136297	1136297
0,25	52641	88614	141225	229869	318483	407097	495711	584325	672939	761553	850167	938781	1027395	1116009	1204623	1204623
0,20	26012	99082	125094	224176	323258	422340	521422	620504	719586	818668	917750	1016832	1115914	1214996	1314078	1314078
0,15	008264	144412	122676	237088	351500	465912	580324	694736	809148	923560	1037972	1152384	1266796	1381208	1495620	1495620
0,10	000888	140125	141013	284138	421263	561388	701513	841638	981763	1121888	1262013	1402138	1542263	1682388	1822513	1822513
0,05	000000	198166	198166	396332	594498	792664	990830	1188996	1387162	1585328	1783494	1981660	2179826	2377992	2576158	2576158

TABLE C

Valeurs de :

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{e^{-f} - 3e^{-9f} + 5e^{-25f} - \dots}{e^{-f} + 9e^{-9f} + 25e^{-25f} + \dots} = h(f)$$

en fonction de f .

f	$\alpha = h(f)$
0,80	0,624107
0,75	0,618095
0,70	0,609285
0,65	0,596468
0,60	0,578080
0,55	0,552148
0,50	0,516445
0,45	0,468944
0,40	0,408452
0,35	0,335629
0,30	0,253792
0,25	0,169281

TABLE D

Valeurs de :

$$\alpha = \frac{u_1 - v_1}{v_2 - u_2} = g(f)$$

en fonction de f .

f	$\alpha = g(f)$
1,00	0,635640
0,95	0,635198
0,90	0,634512
0,85	0,633473
0,80	0,631935
0,75	0,629660
0,70	0,626281
0,65	0,621283
0,60	0,613936
0,55	0,603224
0,50	0,587739
0,45	0,565700
0,40	0,534954
0,35	0,493308
0,30	0,438992
0,25	0,371593
0,20	0,292996
0,15	0,208216
0,10	0,125472
0,05	0,054205
0,01	0,009136

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PÖSCHL, Oberflächen temperaturen geometrisch einfacher Körper. *Zeitschr angew. Math. und Mech.*, 12, 5 oct. 1932, 280, 7.
- (2) VERNOTTE, Mesure de la cond. thermique des isolants. *Chal. et Ind.*, n° 208, août 1947, p. 331.
- (3) DUHAMEL, *J. Ec. Polytechn.*, Paris, 14 (1833). Cah. 22, p. 20.
- (4) H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER, Conduction of heat in solids. *Clarendon Press*, Oxford, 1947, p. 373.
- (5) BERGET, *J. de Phys.*, (2), 7, 503, 1888 et (2), 9, 135, 1890.
- (6) VERNOTTE, Mesure de la cond. thermique des solides. *Chal. et Ind.*, février 1937.
- (7) B. WHIPP, *Phil. Mag.*, 1934, 18, 745-759.
- (8) KAYE et HIGGINS, The Thermal conductivity of vitreous silica. *Proc. Roy. Soc. London*, T 113 A (1927), p. 335 à 351.
- (9) BARSCH et A. MEISSNER, *Z. Techn. Physik*, 17, p. 283, 85, 1936.
- (10) Labo-essais. Conservat. A et M., Notice C 6, extraite du recueil des taxes d'essais.
- (11) R. REULOS, Mesure de la conduct. therm. d'un verre. *Revue d'optique* (6-7), p. 266, 72, 1931.
- (12) Alfred RUSS, Cond. thermique du verre. *Sprechsaal*, 61 (45), 887, 91; (46), 907, 12, 1928.
- (13) H.E. SEEMANN, Thermal conductivity of Pyrex glass. *Phys. Rev.*, June 1929, vol. 33, p. 1094 et *Phys. Rev.*, 1928, 31, 119.
- (14) BUNSEN, *Pogg. Ann.*, sept. 1870 et *Phil. Mag.*, 1871 (41), p. 161 à 182.
- (15) W. SWIETESLAWSKI, microcalorimétrie, New York, 1946.
- (16) ACLOQUE et MAYOT, *Chal. et Ind.*, mars 1950.
- (17) VERNOTTE, *Public. Scientif. et Techn. du Ministère de l'Air*, n° 224, 1949.
- (18) HAUSRATH, *Ann. et Phys.*, 1902, 9, 530.
- (19) Y. DOUCET, Thèse, Paris, 1942.
- (20) CARSLAW, Ouvrage déjà cité (4), p. 14 (i) et 15 (iii).
- (21) DIESELHORT, *Z.f. Iustrumenten Kunde*, 1908, 28/7.
- (22) W.P. WHITE, *Phys. Rev.*, 1907, 25, 344.
- (23) F. WEINER, *J.f. Res. Nat. Bur. of Stand.*, avril 1939.
- (24) WINKELMANN et SCHOTT, *Wiedemanns Annalen*, 67, 1899, p. 160; *ibid.*, 51, 1894, p. 730.
- (25) DICKINSON, cité par Glazebrook (*Dictionnary of Appl. Physic.*, p. 564).
- (26) W. PORTER, cité par Glazebrook, p. 900.
- (27) Brevet Français, P.V., 491, 229.
- (28) FABRY, Propagation de la Chaleur, Armand Colin, Paris.
- (29) FOURIER, citant Newton, Œuvres de Fourier (Édition Darboux, tome II, page 382, Gauthier-Villars, 1840).
- (30) GOUFFÉ, *Electricité*, juin, juillet, août 1946, p. 135-140 et 165-168.
- (31) JOHNKE-EMDE, Tables of Functions, éd. 2, Teubner (1933).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

« La polarographie dans l'analyse des verres. »

Vu et approuvé :

Paris, le 17 Novembre 1950.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. CHATELET

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN SARRAILH

